

Grupo de Química Supramolecular y Fisicoquímica de Coloides.
Departamento de Química-Física y Física Aplicada.
Facultad de Ciencias. Campus de Lugo.



TESIS
DOCTORAL

DOPAJE IÓNICO DE RESINAS EPOXI MEDIANTE
AGENTES ENTRECruzANTES DERIVADOS DE
MACROCICLOS

Eva Carolina Vázquez Barreiro | 2015



TESIS DOCTORAL

DOPAJE IÓNICO DE RESINAS EPOXI MEDIANTE AGENTES ENTRECruzANTES DERIVADOS DE MACROcICLOS

Eva Carolina Vázquez Barreiro

DEPARTAMENTOS DE QUÍMICA-FÍSICA
Y FÍSICA APLICADA
FACULTAD DE CIENCIAS

LUGO
2015









TESIS DOCTORAL

DOPAJE IÓNICO DE RESINAS EPOXI MEDIANTE AGENTES ENTRECruzANTES DERIVADOS DE MACROCICLOS

Asdo. Eva Carolina Vázquez Barreiro

DEPARTAMENTOS DE QUÍMICA-FÍSICA Y FÍSICA
APLICADA
FACULTAD DE CIENCIAS

LUGO
2015



AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

D. José Vázquez Tato, Catedrático del Departamento de Química Física y D. Francisco Fraga López, Profesor Titular del Departamento de Física Aplicada.

Como Directores de la tesis de Doctorado titulada

“DOPAJE IÓNICO DE RESINAS EPOXI MEDIANTE AGENTES ENTRECURZANTES DERIVADOS DE MACROCICLOS”

Presentada por Dña. Eva Carolina Vázquez Barreiro

Alumna del Programa de Doctoramiento de Ciencia e Ingeniería de los Alimentos (R.D. 778/1998)

Autorizan la presentación de la Tesis indicada, considerando que reúne los requisitos exigidos en el artículo 34 del reglamento de Estudios de Doctorado, y que como Directores de la misma no incurre en las causas de abstención establecidas en la ley 30/1992.

Asdo. José Vázquez Tato

Asdo. Francisco Fraga López

Dopaje iónico de resinas epoxi mediante agentes entrecruzantes derivados de macrociclos

RESUMO

Esta Tese mostra que é posible engadir novas características a materiais convencionais como as resinas epoxi mediante a utilización de pontes de unión (comunmente denominados axentes entrecruzantes) específicos. Para isto, utilízanse axentes portadores de macrociclos (derivados da porfirina, éteres coroa e tetraazociclododecano) que complexan fortemente diversos ións metálicos, o que permite modificar a capacidade dieléctrica das resinas, ademais das súas propiedades térmicas e mecánicas. Por exemplo, as resinas modificadas con hemina (portadora dun ion ferro) e porfirina de Zinc, posúen a capacidade de orientarse na presenza dun campo magnético forte, en ausencia de rozamento como sobre a superficie da auga. Debido á importancia das resinas epoxi en diversos campos da industria, as expectativas de futuras aplicacións industriais son amplas.

PALABRAS CHAVE

resinas epoxi, macrociclos, porfirinas, éteres coroa, ións metálicos, propiedades térmicas, cinética, magneto-susceptibilidade.

RESUMEN

Esta Tesis muestra que es posible añadir nuevas características a materiales convencionales como las resinas epoxi mediante la utilización de puentes de unión (comúnmente denominados agentes entrecruzantes) específicos. Para ello, se utilizan agentes portadores de macrociclos (derivados de la porfirina, éteres corona y tetraazociclododecano) que complejan fuertemente diversos iones metálicos, lo que permite modificar la capacidad dieléctrica de las resinas, además de sus propiedades térmicas y mecánicas. Por ejemplo, las resinas modificadas de esta manera con hemina (portadora de un ion hierro) y porfirina de Zinc poseen la capacidad para orientarse en presencia de un campo magnético fuerte, en ausencia de rozamiento como, por ejemplo, sobre la superficie del agua. Debido a la importancia de las resinas epoxi en diversos campos de la industria, las expectativas de futuras aplicaciones industriales son amplias.

PALABRAS CLAVE

resinas epoxi, macrociclos, porfirinas, éteres corona, iones metálicos, propiedades térmicas, cinética, magneto-susceptibilidade.

ABSTRACT

This Thesis shows that it is possible to add new characteristics to epoxy resins through specific crosslinking agents. Due to their ability to strongly bind metallic ions, forming complexes, several types of macrocycles (porphyrins, crown ethers, tetraazacyclodecane) have been used for achieving that purpose. In this way, dielectric properties can be modified as well as thermal and mechanic ones. For example, modified resins with hemine (complexing an iron ion) and Zinc Porphyrin show some ability to orientate in the presence of strong magnetic fields, in the absence of friction, e.g., on the water surface. Given the importance of epoxy resins in many industries, expectations of future industrial applications are wide.

KEY WORDS

epoxy resins, macrocycles, porphyrins, crown ethers, metal ions, thermal properties, kinetics, magnetic susceptibility.



Agradecimientos

Es difícil comprender en toda su dimensión la importancia de los agradecimientos de una tesis doctoral hasta que esta no ha sido finalizada. Es en ese momento cuando uno se da cuenta de la profunda deuda de gratitud contraída con tantas personas que han contribuido de una forma u otra a lo largo del camino para que ese sueño se haya hecho realidad.

El desarrollo de las diferentes etapas de la presente investigación no habría sido posible sin el apoyo económico del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto MAT2010-29440) y de la empresa Gairesa, líder y referente mundial en investigación, desarrollo e innovación (I+D+i) de nuevos materiales poliméricos, y en particular del Dr. Senén Paz Abuín por su inestimable ayuda prestada.

Quiero expresar mis más sincero agradecimiento, y con especial cariño, a mi director de tesis Dr. D. José Vázquez Tato por haberme dado la oportunidad de formar parte del Grupo de Investigación de Fisicoquímica de Coloides y Química Supramolecular de la Universidad de Santiago de Compostela. Trabajar bajo su dirección ha sido un auténtico privilegio por sus sabios consejos y el sinnúmero de enriquecedoras enseñanzas, tanto académicas como personales, que me han ofrecido una visión más amplia del mundo de la investigación y me han permitido descubrir realmente cuanto me motiva.

De forma muy especial, quiero dejar constancia de mi profundo agradecimiento al Dr. D. Francisco Fraga López, director también de esta tesis, al que nunca podré corresponderle como merecería, por ser esa persona capaz de ver luz donde reinaba la oscuridad, de mostrarme la simplicidad presente en la complejidad, y por su desconcertante habilidad para ver el lado positivo de un experimento fallido. Con su trato personal cercano y afectuoso supo trasmitirme la ilusión para despertar en mí la vocación investigadora.

Especial reconocimiento merece el interés y seguimiento de la presente tesis y las valiosas sugerencias recibidas de la profesora Dra. D^a. Aida Jover Ramos. Quisiera agradecerle su estrecha colaboración en muchas de las tareas realizadas, así como su completa disposición a resolver cualquier duda o problema planteado, también el haber

sido una auténtica fuente de inspiración por su capacidad de arriesgar y no quedarse con la opción más fácil, por los ánimos infundidos, por la confianza en mi depositada y, sobre todo, por su amistad.

También quiero agradecer al profesor Dr. D. Julio Seijas Vázquez su imprescindible y desinteresada ayuda, sus valiosas aportaciones, su disponibilidad en todo momento, su carácter alegre y su enorme simpatía.

Quisiera hacer extensiva la gratitud a mis compañeros y amigos del departamento de Química Física y Física Aplicada, con los que he compartido incontables horas de trabajo: a Santi, por su confianza y su sonrisa tranquila; a Felipe, que siempre ha creído en mi capacidad para finalizar este trabajo animándome a seguir hasta el final, por sus ánimos y consejos en las horas "bajas"; y en especial a Cristina, por compartir conmigo tantas risas, por sus buenos consejos y su amistad; y a Gustavo, por su cooperación desinteresada y por venir a buscarme cada día para ir a tomar el café.

No podría olvidarme de expresar mi agradecimiento al personal de los Servicios de la Red de Infraestructuras de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Tecnológico (RIAIDT) de Lugo y Santiago por su gran profesionalidad y apoyo prestado.

Solo puedo agradecer desde el corazón a mi padre Moisés, a mi madre Eva, a mi tía Tere y a mis hermanos Alejandro, Pablo, Cheli y Silvia el amor que me brindan y me han brindado, el que siempre hayan estado ahí para apoyarme en cada momento, incluso dejando de lado en ocasiones sus propios sueños e intereses para que se cumplieran los míos, el que con su ejemplo me hayan mostrado el valor del compromiso, de la responsabilidad, del esfuerzo y de la perseverancia, entre tantos otros... También a Gabriela, mi sobrinita, porque su mirada y su sonrisa es un bálsamo en mis horas de bajón e incertidumbre.

A mis amigos: Fernando, por aliviar mis preocupaciones haciéndome reír, por su paciencia cada vez que regresaba frustrada por los contratiempos en la investigación, ¡de tanto escucharme conoces mi trabajo tan bien como yo!; a Damián, por su apoyo, por su buena voluntad y energía positiva contagiosa; a Lucía, por los grandes momentos que pasamos juntas. A Mariana, Estrella, Iria, Pedro, Manolo, y Javi por ser mi nexo de unión con el "mundo real", ese que se encuentra tras las paredes de la Facultad.

Acrónimos utilizados en este trabajo

ATR	Reflectancia total atenuada
BADGE	Diglicil éter de bisfenol A
COV _s	Compuestos orgánicos volátiles
CP-MAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
EtOH	Etanol
DC	Direct current
DCB	Diclorobenceno
Diaza-18-corona-6	1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencia de barrido
DQ	Doble cuanto
IPD	Isoforona diamina
Fe(III)PPIX	Hemina
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
H ₄ dota	ácido 1,4,7,10-tetraacético-1,4,7,10-tetraazaciclododecano
HSAB	Hard Soft Acid Base
IPD	Isoforona diamina
MeOH	Metanol
m-XDA	m-xylylenediamine
PPIX	Protoporfirina (IX)
PVC	Policloruro de vinilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TA	Análisis Térmico
TCPP	Meso-Tetra (4-carboxifenyl) porfirina
TGA	Análisis Termogravimétrico
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
ZnTPyP	5,10,15,20-tetra(4-piridil)-21H,23H-porfina de zinc
ZPP	Protoporfirina (IX) de Zinc

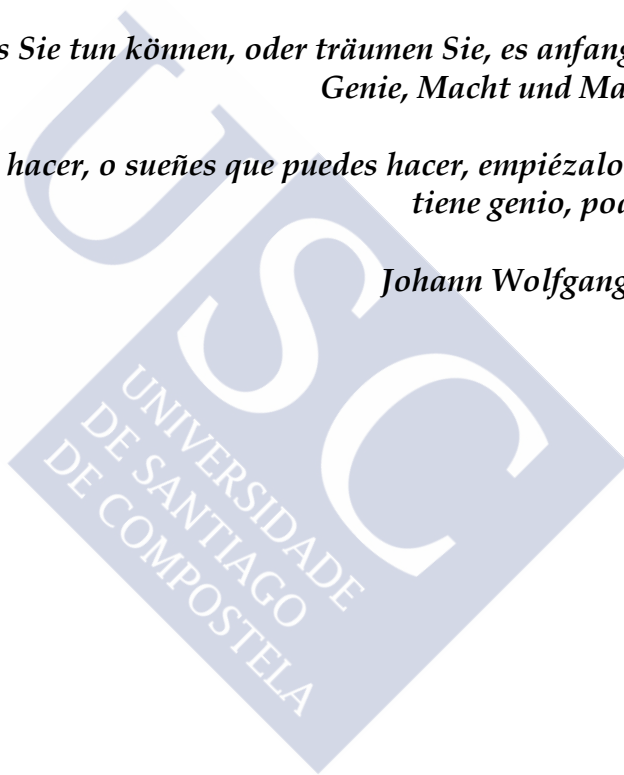
*A mis padres Eva y Moisés
A mi tía Tere*



*"Alles, was Sie tun können, oder träumen Sie, es anfangen. Mut hat
Genie, Macht und Magie in ihm. "*

*"Lo que puedas hacer, o sueños que puedes hacer, empiézalo. La audacia
tiene genio, poder y magia"*

Johann Wolfgang von Goethe



Índice

Prólogo.....	1
Capítulo 1. Introducción a las resinas epoxi.....	5
1. Los polímeros a lo largo de la historia	8
2. Los materiales poliméricos	14
3. Resinas epoxídicas	18
3.1. Tipos de resinas epoxi.....	20
3.2. Agentes de curado	21
3.3. El proceso de curado	23
3.4. La transición vítrea	25
4. Futuro de las resinas epoxídicas	27
5. Bibliografía	29
Capítulo 2. ZnTPyP.....	31
1.Introducción	35
2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido	39
2.1. Materiales y preparación de la muestra.....	39
2.2. Mecanismos de reacción [19]	39
2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas	42
3. Rayos X y TEM con difracción de electrones.....	48
3.1. Análisis estructural de la muestra "Zinc170"	49
3.2. Análisis estructural de la muestra "Zinc290".	54
4. Caracterización del sistema epoxi modificado con ZnTPyP mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido.	58
4.1. Espectros de RMN- ¹ H.....	58
4.2. Espectros de RMN de ¹³ C	64
5. Espectroscopia de infrarrojo	67
5.1. Espectro FTIR de la ZnTPyP.....	67
5.2. Espectro FTIR del BADGE n=0.....	68
5.3. Espectro FTIR de la resina modificada.....	69
6. Espectroscopia ultravioleta-visible.....	73
6.1. Espectro ultravioleta-visible de la ZnTPyP	74
6.2. Espectro ultravioleta-visible del BADGE	77
6.3. Espectro UV-Visible de la resina epoxi modificada con ZnTPyP	77
7. Análisis Termogravimétrico	78
7.1. Planificación de la investigación.....	79
7.1. Procedimiento experimental.....	80
7.3. Métodos cinéticos	83
7.4. Predicción del tiempo de vida medio considerando el mecanismo de reacción.....	104
7.5. Discusión de las metodologías de análisis cinético	106
8. Calorimetría diferencial de barrido DSC	107
8.1. Modelo cinético	107
8.2. Parte experimental	110
8.3. Ensayos isotérmicos	111

8.4. Ensayos dinámicos	114
9. Aspectos destacados del capítulo.....	122
10. Bibliografía	123
Capítulo 3. Hemina.....	131
1.Introducción	135
2.Caracterización por calorimetría diferencial de barrido	136
2.1. Materiales y preparación de la muestra.....	136
2.2. Mecanismos de reacción	137
2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas	139
3.Caracterización de las curvas TG de los materiales de partida y del sistema BADGE n=0/Hemina	144
3.1. Estudio cinético de la termodegradación del sistema BADGE n=0 / Hemina	147
4. Espectroscopia de infrarrojo	150
5. Medidas de susceptibilidad magnética.....	154
5.1. Introducción.....	155
5.2. Experimental	159
5.3. Resultados y discusión.....	159
6. Caracterización del sistema epoxi modificado con Hemina mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido.	162
7. Cinética de curado mediante DSC	165
7.1. Métodos isotérmicos.....	165
7.2. Métodos dinámicos.....	175
8. Aspectos destacados del capítulo.....	180
9. Bibliografía	182
Capítulo 4. Porfirinas.....	189
1. Introducción	193
2. Protoporfirina IX (PPIX)	195
2.1. Materiales y preparación de la muestra.....	196
2.2. Interpretación de las curvas calorimétricas.	196
2.3. Caracterización de las curvas TG	199
2.4. Espectroscopia de infrarrojo	201
2.5. Resonancia magnética nuclear de sólidos.....	203
2.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	204
3. Protoporfirina IX de Zinc (ZPP)	214
3.1. Materiales y preparación de la muestra.....	214
3.2. Interpretación de las curvas calorimétricas	215
3.3. Caracterización de las curvas TG	217
3.4. Rayos X y TEM.....	218
3.5. Espectroscopia de infrarrojo	219
3.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	221
4. Clorofilina	228
4.1. Materiales y preparación de la muestra.....	230
4.2. Interpretación de las curvas calorimétricas	232
4.3. Caracterización de las curvas TG	234
4.4. Espectroscopia de infrarrojo	236
4.5. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	237
5. Meso-Tetra (4-carboxifenyl) porfirina (TCPP).....	245
5.1. Materiales y preparación de la muestra.....	246

5.2. Interpretación de las curvas calorimétricas	247
5.3. Caracterización de las curvas TG	249
5.4. Rayos X y TEM.....	250
5.5. Espectroscopia de infrarrojo	251
5.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	254
6. Aspectos destacados del capítulo	263
7. Bibliografía	265
Capítulo 5. éteres corona.....	267
1.Introducción	270
2.Caracterización por calorimetría diferencial de barrido	277
2.1. Materiales y preparación de la muestra.....	278
2.2. Mecanismos de reacción	287
2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas	289
3.Caracterización de las curvas TGA	290
4. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	292
4.1. Métodos isotérmicos.....	292
4.2. Métodos dinámicos.....	294
5. Aspectos destacados del capítulo.....	306
6. Bibliografía	309
Conclusiones.....	313
Anexo: Técnicas experimentales.....	319
1. Análisis Térmico (TA)	322
1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	323
1.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	327
2. Resonancia Magnética Nuclear [3-5]	330
3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	331
4. Microscopía de Transición Electrónica [6]	332
5. Rayos X [7-8]	333
6. Susceptibilidad Magnética [9].....	333
7. Espectroscopia UV-Visible [10].....	334
8. Bibliografía	335

Prólogo

En el desarrollo de nuevos materiales, la Naturaleza es fuente de gran inspiración con sus estructuras altamente organizadas que varían desde la escala macro a la nano. En buena parte de las facetas implicadas en la investigación emulamos lo que la Naturaleza pone a nuestra disposición. A lo largo de los 6 años que ha durado esta investigación se ha trabajado en aspectos relacionados con la Química Supramolecular (al ser requerido el estudio de procesos de complejación de iones metálicos con macrociclos), con el diseño de nuevos materiales (al contemplarse el dopaje iónico de resinas epoxi), y con la Física (al estudiar algunas de sus propiedades).

El empleo de algunos macrociclos de origen natural (como por ejemplo las porfirinas) para la consecución del entrecruzamiento de resinas no naturales es un ejemplo de lo que se conoce como *biomimetismo molecular*. La investigación en este campo debería conducir a la obtención de nuevos compuestos que podrían superar los límites de los diseños que la naturaleza en su evolución ha alcanzado.

Las porfirinas son una gran familia de pigmentos cristalinos fluorescentes de profundo color rojo o púrpura, de origen natural o sintético, que tienen en común un anillo aromático macrocíclico sustituido que consta de cuatro residuos de tipo pirrol, unidos entre sí por cuatro grupos metino puente. ¿Qué es lo que hace que las porfirinas sean tan especiales? pues que están íntimamente asociadas con muchas de las enzimas redox involucradas en los procesos metabólicos y a la sangre a través del grupo hemo (porfirina de hierro). A través de la clorofila, una porfirina de magnesio, las plantas realizan la fotosíntesis, sin la cual la vida como la conocemos, sería imposible. Las porfirinas y metaloporfirinas proporcionan una base sintética muy versátil para una gran variedad de aplicaciones en materiales. Sus propiedades fundamentales provienen de su respuesta a efectos macroscópicos (es decir, propiedades mecánicas), su interacción con los campos eléctricos, magnéticos o electromagnéticos o su interacción con otras especies químicas. Además, las expectativas de futuras aplicaciones industriales son amplias debido a la importancia de las resinas epoxi en diversos campos de la industria.

Esta Tesis parte de la hipótesis de que es posible añadir nuevas características a materiales convencionales mediante la utilización de puentes de unión (comúnmente denominados agentes entrecruzantes) específicos y apropiados, para lo que deberán ser portadores de funcionalidades añadidas. De este modo, para el caso de las resinas epoxi, se postulan agentes portadores de macrociclos (derivados de la porfirina, éteres corona y tetraazocyclodecano) que permiten complejar fuertemente diversos iones metálicos, persiguiendo con ello modificar la capacidad dieléctrica de las resinas además de sus propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo esta hipótesis conlleva riesgos: el más sencillo y menos importante es el de que no se transfieran las propiedades. El más importante, y que está implícito, es que ni siquiera exista reacción.

También existe la posibilidad de que los propios iones reaccionen con los anillos oxirano y que la presencia de los mismos pudiera condicionar por completo la estructura final de la resina.

Con estas cuestiones en mente y espíritu aventurero comencé a explorar todas estas posibilidades apoyándome siempre en el respaldo del conocimiento y experiencia acumulada por el grupo de investigación de Fisicoquímica de Coloides y Química Supramolecular (Grupo GI-1589 de la Universidad de Santiago de Compostela), ubicado en la Facultad de Ciencias del Campus de Lugo. El resultado fueron estos cinco capítulos que presento a continuación:

En el primer capítulo se hace una amplia introducción teórica, empezando por una descripción genérica y continuando por una descripción cada vez más específica del tema objeto de estudio de esta tesis. Así, se empieza describiendo los materiales poliméricos, luego se continua con una descripción de los polímeros termoestables y más concretamente de las resinas epoxi. La introducción termina con una valoración del futuro de este tipo de polímeros.

En el segundo capítulo se estudia la reacción de polimerización del sistema epoxídico formado por la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A y la amina terciaria tetrapridilporfina de Zinc, mientras que el tercero está dedicado al sistema epoxi formado con la Hemina. Estos dos casos son quizás algo excepcionales con respecto al resto de sistemas epoxi-porfirina estudiados en el capítulo cuarto y, por este motivo, se les dedica un capítulo entero a cada uno. En el capítulo cuarto además se hace un análisis comparativo entre las porfirinas libres y las que llevan complejo un ión metálico en su interior.

Por último, en la búsqueda de la mimetización de estructuras generadas en la naturaleza se estudian los sistemas epoxi-éter corona que se presentan en el quinto capítulo, además de hacer estudios de complejación de iones con los mismos. Los éteres corona, tienen la capacidad de complejar iones metálicos, como Na^+ y K^+ . Su estructura recuerda a la de los antibióticos naturales nonactina y valiomicina, por lo que, en un primer momento, podría haberse tratado de otro ejemplo de biomimetismo molecular. Sin embargo, dado el orden cronológico en el que tuvieron lugar los hechos, éste no fue el caso.

Para caracterizar los productos ha sido necesario recurrir a varias técnicas:

El proceso de curado se siguió fundamentalmente por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). No obstante, la novedad de los productos me ha obligado a ser prudente y analizar diferentes métodos cinéticos.

Una de las diferentes técnicas experimentales que se ha utilizado para la caracterización de los materiales ha sido la espectroscopia de Resonancia Magnético Nuclear (NMR) en estado sólido ya que es una técnica muy útil para el análisis de materiales termoestables y nos ha permitido comprobar la reacción entre los grupos reactivos del agente entrecruzante con los grupos epoxi durante el curado,

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) también nos ha servido para el análisis estructural del polímero y el avance de reacción, como medio de control de la eliminación o generación de grupos funcionales en las condiciones de reacción en el conjunto del polímero.

Gracias al Análisis Termogravimétrico (TGA) se pudo comprobar que la termodegradación de estos materiales ocurre a temperaturas más altas que para otros sistemas, lo que implica una mejora en las resinas, aporte deseable y aparentemente conseguido.

También se ha utilizado Rayos X (técnica de polvo cristalino) aunque desafortunadamente solo en uno de los casos estudiados se han podido obtener conclusiones fiables. Los datos se pueden ver en el (capítulo dos).

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) con difracción de electrones ha permitido conocer cuál de las diferentes partes de la muestra tenía estructura cristalina.

Entre los macrociclos estudiados la Hemina fue elegida por su bajo coste y disponibilidad. Por otra parte, debido a las características inherentes al Fe^{3+} se han podido realizar experimentos de Susceptibilidad Magnética (capítulo tres). Este sistema constituye la constatación de la validez de la hipótesis de partida a la que ya he aludido.

Al final de la memoria se incorpora un Anexo en el que se muestran las técnicas experimentales que se han utilizado en este trabajo.

Escribir esta tesis doctoral ha supuesto para mí un reto y un placer. Un reto porque dentro de la ciencia supramolecular el estudio del biomimetismo molecular es un área en incipiente expansión de la química moderna, lo cual inevitablemente trae consigo el acercamiento a nuevas posibilidades inexploradas que conllevan la toma de un sinnúmero de decisiones difíciles, de riesgos y oportunidades que han de ser enfrentadas durante largas horas de soledad frente a una pantalla azulada, absorbente, fría y silenciosa. Un placer porque, sobre todo, la ciencia supramolecular es estimulante intelectualmente y una bonita área de la ciencia en la que trabajar. Tales son los encantos y sinsabores de la investigación que no necesitan explicación alguna para los que saben de esta actividad humana.

Mirando atrás me siento contenta y orgullosa de las personas con las que he recorrido este camino. He tenido el privilegio de trabajar tratando humildemente de abrir una puerta hacia nuevos territorios, siendo consciente de que aún quedan muchas cosas por completar, valiendo como referencia las palabras de Marie Curie : *"Uno no advierte jamás lo que está hecho, solo puede ver lo que falta por hacer"*. De lo que estoy segura es de que he aprendido y de que ha valido la pena por todo lo que he vivido. Espero que este trabajo sea leído con el mismo entusiasmo con el que fue escrito.

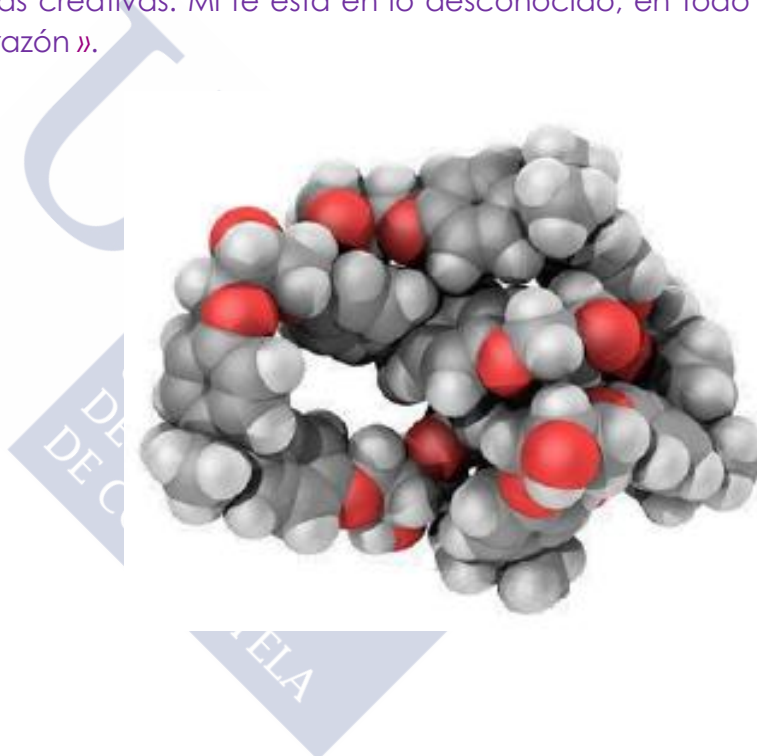


Capítulo 1. Introducción a las resinas



Capítulo 1. Introducción a las resinas epoxi

« Yo creo que la fe es un precursor de todas nuestras ideas. Sin fe, nunca podría haber evolucionado hipótesis, teoría, ciencia o matemáticas . Yo creo que la fe es una extensión de la mente. Es la llave que niega lo imposible. Negar la fe es refutarse a uno mismo y al espíritu que genera todas nuestras fuerzas creativas. Mi fe está en lo desconocido, en todo lo que no entiende la razón ».



Índice

1. Los polímeros a lo largo de la historia	8
2. Los materiales poliméricos	14
3. Resinas epoxídicas	18
3.1. Tipos de resinas epoxi	20
3.2. Agentes de curado	21
3.3. El proceso de curado	23
3.4. La transición vítrea	25
4. Futuro de las resinas epoxídicas	27
5. Bibliografía	29

En el presente capítulo se pretende justificar el interés por el conocimiento del proceso de curado de una resina epoxi. En un primer momento, se desarrolla una breve introducción histórica de los polímeros, así como de las características que estos poseen. A continuación, se explican las transformaciones que experimentan las resinas epoxi durante el proceso de curado.

1. Los polímeros a lo largo de la historia

Desde la más remota antigüedad, los seres humanos han aprovechado para su propio uso las propiedades de los polímeros naturales, tales como marfil, ceras y betunes. Con el paso del tiempo, se aprendió gradualmente a mejorar las propiedades de dichas sustancias mediante distintas técnicas, como la purificación y la modificación con otras sustancias. Estos conocimientos empíricos y transmitidos oralmente perduraron prácticamente inalterados hasta el siglo XIX.

La obtención y empleo de polímeros naturales o sintéticos era casual o accidental hasta comienzos del siglo XX. Si bien a mediados del siglo XIX algunos científicos trataban de caracterizar la composición y estructura de este tipo de sustancias y de sistematizar algunas de sus propiedades físicas particulares (como la viscosidad y la elasticidad) existía una gran confusión acerca de su naturaleza, que hoy conocemos como polímeros. La obtención de resinas, no destilables y poco solubles despertaba poco interés y desconfianza en cuanto a considerarlas compuestos químicos bien definidos. Aunque el análisis elemental de estas sustancias naturales y sintéticas arrojaba fórmulas empíricas semejantes a las de las pequeñas moléculas, la determinación de pesos moleculares elevados, que se obtenían a partir de las propiedades coligativas de sus disoluciones, hizo que prevaleciese la opinión de que sustancias como el almidón, la celulosa y la goma, eran sistemas coloidales formados por la asociación de partículas más pequeñas.

Durante el siglo XIX, el rápido desarrollo de los conocimientos científicos en campos tales como la química y la física, junto a la creciente demanda de materiales con propiedades no presentes en los materiales naturales disponibles, condujo al desarrollo de una amplia gama de nuevos materiales, estando entre ellos los primeros plásticos. Los químicos de este siglo alcanzaron éxitos moderados en la mejora de las propiedades de las fibras naturales, el caucho y las resinas. Así en 1844, *John Mercer* mejoró la extensión y teñibilidad del algodón, mediante su inmersión en una disolución de hidróxido de sodio, proceso que se conoce como mercerizado y *Macintosh* fabricó en 1823 un impermeable a base de algodón y caucho natural.

En 1839, *Charles Goodyear* amplió la utilidad del caucho natural mediante la *vulcanización*. Este proceso fue descubierto accidentalmente cuando un trozo de caucho tratado con azufre cayó en un horno caliente, y se observó que el calentamiento a alta temperatura, alteraba las propiedades del caucho y éste se volvía insensible a las variaciones

de temperatura. Años más tarde, en 1851, Nelson Goodyear fabricó el primer plástico comercial, el *caucho duro* o *ebonita* aumentando la proporción de azufre.

En 1860, un joven tipógrafo, llamado *John Wesley Hyatt*, leyó en Albany, estado de Nueva York, una convocatoria de la empresa *Phelan and Collander*, productora de bolas de billar, en la cual se prometía un premio de diez mil dólares a quien consiguiera un material capaz de sustituir al marfil natural en la fabricación de las bolas, debido a que la materia prima natural estaba escaseando. A partir de 1863, *Hyatt* se dedicó completamente a la investigación del marfil artificial u otro material capaz de satisfacer las demandas de la industria. Tuvo éxito en otra dirección, al desarrollar en 1869, un método de procesamiento a presión de la *peroxilina*, un *nitrito de celulosa* plastificado con *alcanfor* y una mínima cantidad de *alcohol*. Nació así el *celuloide* que se convertiría en el soporte de la primera película fotográfica sensible.

Otros polímeros sintéticos fueron obtenidos en ese siglo gracias al desarrollo de los métodos de síntesis. Desde 1845 se conocía la reacción de nitración de la celulosa, lo que permitió que en 1884 *Chardonnet* obtuviera fibras de seda artificial a partir de la nitrocelulosa. Esa fibra altamente inflamable fue reemplazada en 1892 por el *rayón de viscosa*, que se obtuvo haciendo pasar el *xantato de celulosa* por *disolución de ácido sulfúrico* (Tabla 1.1).

Tanto el *celuloide* como la *seda Chardonnet* eran polímeros creados mediante la alteración de polímeros naturales. El primer polímero verdaderamente sintético no llegó hasta 1909, año en el que el inventor americano *Leo Baekeland* trató el *fenol* o *ácido fénico* (derivado del alquitrán) con el conservante *formaldehído* sometido a calor y presión. El producto obtenido, la *baquelita*, era duro, inmune a las sustancias químicas fuertes, aislante eléctrico y resistente al calor. *Bakeland* nunca supo que en realidad había obtenido lo que hoy conocemos como un copolímero, con un alto grado de entrecruzamiento en su estructura molecular que lo convierte en un *plástico termoestable*.

El rápido éxito de la *baquelita* desencadenó en Europa y América una oleada de innovaciones e investigaciones sobre la síntesis. Al aumentar los intereses financieros, el planteamiento de dejar las cosas al azar del inventor de garaje que había dominado la industria cedió el paso a un método más sistemático. No satisfechos con tratar simplemente materias primas y diversos métodos de procesamiento, los científicos comenzaron una investigación básica diseñada para comprender la estructura molecular de los polímeros.

Antes de la Primera Guerra Mundial, se encontraban a disposición del público una gran variedad de plásticos, como el *celuloide*, la *laca*, la *baquelita* y el *caucho*, entre otros. No obstante, la mayoría de innovaciones adicionales en la tecnología de los polímeros no se produjeron hasta después de la Segunda Guerra Mundial, debido al escaso conocimiento de la naturaleza y química de los polímeros.

Al hablar de polímeros industriales, se toma como referencia básica de sus orígenes los comienzos del siglo XIX. Cabe mencionar, en esta época el

descubrimiento de Thomas Hancock sometiendo el caucho natural repetidamente a fuerzas de cizalla elevadas haciéndolo más fluido, más fácil de mezclar y moldeable.

Tabla 1.1 Materiales poliméricos descubiertos hasta el siglo XIX.

<p>Antes de 1800 Algodón, lino, lana, seda, materiales de calafateado bituminosos, vidrio y cementos hidráulicos, cuero, celulosa en cementos hidráulicos, cuero, celulosa en láminas (papel), caucho natural, gutapercha, balata y laca.</p>		<p>1858 Los químicos Friedrich Kekulé y Archibald Couper demuestran que las moléculas orgánicas están compuestas por átomos de carbono combinados químicamente en distintas formas.</p>
<p>1838 Descubrimiento del cloruro de vinilo, PVC (Regnault)</p>		<p>1862 Alexander Parker fabrica un material llamado Parkesina. La Parkesina es una forma de nitrocelulosa plastificada.</p>
<p>1839 Celulosa (Paven)</p>		<p>1870 John e Isaiah Hyatt patentaron un material similar, celuloide. (nitrato de celulosa plastificado)</p>
<p>1846 Christian Schönbién descubre la nitrocelulosa, lo cual indujo un progreso importante en el terreno de los polímeros industriales</p>		<p>1887 El conde Hilaire de Chardonnet presenta un método para hilar soluciones de nitrato de celulosa en seda de Chardonnet, la primera fibra sintética.</p>
<p>1851 Nelson Goodyear patentó el proceso de calentar el caucho natural con grandes cantidades de azufre mediante un proceso conocido como vulcanización, para obtener un material más duro conocido como caucho duro, ebonita o vulcanita</p>		<p>1892 Fibras de rayón cupramonio (Despeisses) Fibras de rayón-viscosa (Cros, Bevan y Beadle)</p>
		<p>1897 Galalithe (caseína precipitada con enzimas; científicos alemanes)</p>

A principios de los años veinte, el premio Nobel Hermann Staudinger estableció las bases de la ciencia moderna de los polímeros, al demostrar que los polímeros naturales y sintéticos no eran agregados, sino moléculas de cadena larga con grupos terminales característicos. Introdujo el concepto de macromoléculas para definirlos [1].

En 1928 el químico alemán Karl Ziegler explica el mecanismo de polimerización. En 1927 se obtiene el primer caucho sintético, la buna, a partir de butadieno. Poco después, Wallace Carothers y su equipo desarrollan el neopreno (1931) y el nylon 66 (1935), entre otros polímeros. Durante el mismo periodo se descubre el politetrafluoroetileno (PTFE), de extraordinaria resistencia química. Partiendo del trabajo de Carothers, los químicos ingleses Whinfield y Dickson desarrollaron en 1941 una excelente fibra textil sintética de poliéster, obtenida por policondensación de ácido tereftálico y etilenglicol, que recibió el nombre comercial de TERGAL.

En la Tabla 1.2 se exponen los materiales poliméricos descubiertos durante el siglo pasado, y en la Tabla 1.3 se muestra una relación de los premios Nobel otorgados por investigaciones relacionadas con el campo de los polímeros

Tabla 1.2 Materiales poliméricos descubiertos durante el siglo XX



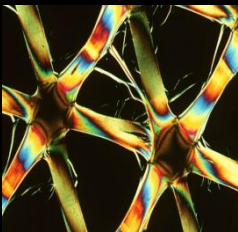
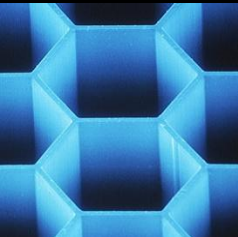

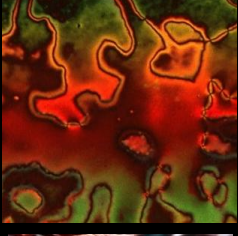
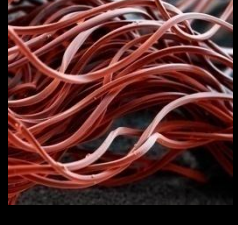




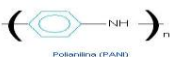

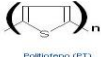
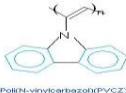







1903 Polímeros de estireno (Krostein)		1943 Resinas fluorocarbonadas (Teflón; Plunkett) Siliconas (Kipping); Poliuretanos (Baeyer) Comercialización del PVC (nuevos plastificantes)
1907 ▶ Resinas de fenol-formaldehído (bakelita; baekeland) Soluciones de acetato de celulosa		
1908 Películas fotográficas de acetato de celulosa		1947 Resinas epoxi
1912 ▶ Láminas de celulosa regenerada (celofán)		1948 Copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS)
1920 Presentación hipótesis macromolecular (Staudinger)		1950 Fibras de poliacrilonitrilo Fibras de poliéster (Whinfield y Dickson)
1923 Lacados de nitrato de celulosa (automóviles)		1953 Poliétileno (lineal) de alta densidad, HDPE (Ziegler)
1924 Fibras de acetato de celulosa		▶ 1954 Polipropileno, PP (Natta)
1927 Recubrimientos de cloruro de polivinilo para paredes Barras y láminas de acetato de celulosa		1956 Polioximetileno
1929 Elastómero sintético de polisulfuro Resinas de urea-formaldehído		1958 Policarbonato, PC
1931 ▶ Neopreno (elastómeros de policloropreno) Plásticos de polimetilmetacrilato, PMMA		1959 Elastómeros de polibutadieno-cis y poliisopropeno-cis
1935 Etilcelulosa		1960 Elastómeros de copolímeros de etileno-propileno
1936 Acetato de polivinilo		1964 Poli (óxido de fenileno)
1937 Poliestireno Elastómeros de isobutileno-butadieno y estireno-acrilonitrilo		1965 Copolímeros de bloques estireno-butadieno Polisulfona
1938 ▶ Fibras de nylon-66 (Carothers)		1970 Politereftalato de butileno, PBT
1939 Resinas melamina-formaldehído		▶ 1971 Polímeros de cristal líquido, Sulfuro de polifenileno
1940 Elastómeros de isobutileno-isopreno		1972 Aramidas, poliésteres moldeables kevlar (Wolek)
1941 ▶ Poliétileno de baja densidad (LDPE) Fibra de poliéster (politereftalato; Whinfield y Dickson)		1973 Poliimidas segunda generación
1942 Poliésteres insaturados (Ellis y Rust)		1974 Bismaleimidas, poliamidas aromáticas
		1976 Polifenilsulfona (RADEL)

Tabla 1.3. Premios Nobel de Química relacionados con los polímeros

Año 2000			Año 1991
			
Alan J. Heeger USA	Alan G. MacDiarmid USA y Nueva Zelanda	Hideki Shirakawa Japón	Pierre-Gilles de Gennes Francia
<p><i>"Por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores"</i></p> <div><div><p>Poliánilina (PANI)</p><p>Poliacetileno (PA)</p><p>Politiotieno (PT)</p></div><div><p>Poli(N-vinylcarbazol) (PVVCZ)</p><p>Polipirrol (PPy)</p><p>Poli(p-fenilvinileno) (PPV)</p></div><div></div><div><p>Estructura química de los polímeros conductores más comunes.</p></div></div>			<p><i>"Por la generalización de métodos desarrollados para el estudio del orden en sistemas simples a formas de materia más complejas, en particular a cristales líquidos y polímeros"</i></p>
Año 1974		Año 1963	Año 1953
			
Paul J. Flory USA	Karl Ziegler Rep. Fed. Alemania	Giulio Natta Italia	Hermann Staudinger Rep. Fed. Alemania
<p><i>"Por sus contribuciones a la teoría e investigación experimental de la físico-química de macromoléculas"</i></p>	<p><i>"Por el descubrimiento de la polimerización estereorregular (mediante catalizadores organometálicos)"</i></p>		<p><i>"Por el desarrollo del concepto de macromolécula (teoría de los polímeros)"</i></p>

El polietileno, muy importante en los campos del transporte de información y generación de energía, fue descrito en 1933 por científicos ingleses que investigaban la termodinámica del gas etileno a muy altas presiones (2000 bar). El experimento es peligroso porque la reacción es explosiva. Los investigadores de la empresa ICI tardaron 2 años en controlar la reacción, si bien la producción industrial no se inició hasta 1939 con la proximidad de la guerra (industria militar). El desarrollo de Ziegler del primer catalizador basado en aluminio permitió el

desarrollo de procesos de síntesis a baja presión a partir de 1953. Este trabajo fue ampliado por *Giulio Natta*, quién obtendría el premio Nobel junto a *Ziegler* en 1963.

En 1942 *Standley Kipping* logró la primera síntesis de *polisilicios* o *siliconas*, su producción se incrementó rápidamente durante la guerra, tanto en su forma líquida (aceites de alta temperatura) como en forma sólida (piezas de motor).

El descubrimiento de nuevos plastificantes permitió en 1943 el inicio de la producción industrial de *PVC* (*policloruro de vinilo*), descubierto ya en 1835 por *Henri Regnault*, pero inservible debido a su dureza y fragilidad.

La producción industrial de la resina epoxi [2], comenzó en el año 1947, poco antes de que hubiese comenzado la fabricación de plásticos de amplio uso como el polietileno, poliestireno, etc.

El desarrollo de la tecnología de los polímeros a partir de la década de 1940 ha sido extremadamente rápido, sustituyendo en pocas décadas a otros materiales (metales, cerámica). Esta veloz expansión del sector de los polímeros se ha debido a la abundancia y bajo precio del material de partida (petróleo), al amplio espectro de composiciones, estructuras y propiedades posibles, la gran cantidad de conocimiento sobre propiedades y características disponible, las múltiples formas en que pueden producirse (tubos, láminas, placas, recipientes, fibras) y a la gran variedad de aplicaciones que presentan estos materiales. Así mismo, se ha tendido a sustituir a los polímeros naturales (seda, lana, algodón, caucho) por polímeros sintéticos, debido a la mayor facilidad de transformación de estos últimos, mejores propiedades mecánicas y superior resistencia química a sustancias agresivas.

Disponer de un sistema conceptual y de nuevos métodos de trabajo que contemplaran las condiciones cinéticas del proceso de síntesis ha permitido la obtención de nuevos materiales plásticos: los *tecnopolímeros* o *polímeros para la ingeniería*. Estos materiales poseen características físicas, mecánicas y de resistencia al calor, tan elevadas que permiten sustituir a los metales en aplicaciones en las que antes se consideraban insustituibles.

El premio Nobel *Paul John Flory*, quien denominó el siglo XX como la "era de los polímeros", predijo que: "el futuro pertenece a los *tecnopolímeros* y *polímeros especiales* que serán producidos a lo mejor en cantidades un poco reducidas pero que serán esenciales para el progreso de la humanidad".

En la actualidad, la revolución tecnológica se está llevando a cabo desde la *Bioingeniería* y *Nanotecnología*, permitiendo el diseño de materiales inteligentes que varíen sus propiedades en función de las necesidades de cada momento. En un futuro próximo habrá una nueva generación de *biomateriales* cuyo campo de aplicación en la biomedicina habrá crecido vertiginosamente hasta imitar a los tejidos humanos, o materiales fotónicos que permitan el transporte y almacenamiento de información de forma más rápida y eficaz que los actuales sistemas electrónicos o soportes magnéticos". Asimismo, otros materiales compuestos que están cobrando mucho interés para los investigadores son aquellos que puedan ser empleados para el almacenaje y control de energías limpias como pilas de combustible, hidrógeno, fotovoltaicas. Desde el punto de vista industrial, con los polímeros se podrán fabricar o

construir objetos cada vez menos pesados y con las mismas prestaciones que otros contruidos con otros materiales más tradicionales, desde coches hasta músculos artificiales. En definitiva, los futuros desarrollos tratarán de producir mejores polímeros, más baratos y con menor impacto ambiental.

2. Los materiales poliméricos

Etimológicamente la palabra polímero deriva de los términos griegos *poli* y *meros*, que significan *mucho* y *partes*, respectivamente. Análogamente, cuando la molécula está formada por pocas unidades, se habla de un *oligómero*, derivado del término griego *oligo* (*poco*).

Los polímeros, P, se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas *monómeros*, M, que forman enormes cadenas de las formas más diversas. El proceso químico mediante el cual se sintetizan dichas moléculas se conoce con el nombre de *polimerización*.

La molécula de polímero se genera por reacción entre dos grupos funcionales que son reactivamente complementarios. Estas dos funciones pueden encontrarse en una misma molécula o en dos moléculas distintas. Un caso singular lo constituyen los enlaces múltiples (dobles y triples) que actúan por si mismo como funciones complementarias.

Polímero y *macromolécula* son términos equivalentes, el primero se utiliza para referirnos al material y sus propiedades macroscópicas, mientras que el segundo se emplea más para referirnos a propiedades relativas a la escala molecular.

Lo que diferencia a los polímeros de otros materiales son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases (Tabla 2.1):

Tabla 2.1 Energía requerida para romper cada enlace

Tipo de enlace	Kcal / mol
Van der Waals	2,4
Dipolos permanentes	3 a 5
Enlaces de hidrógeno	5 a 12
Iónicos	mayores a 100

La fuerza total de atracción entre las moléculas del polímero, depende del número de las interacciones.

Es posible establecer distintas clasificaciones de polímeros atendiendo a diferentes criterios, por ejemplo: según el origen, el número de unidades repetitivas, la composición química de la cadena principal, la estructura, las reacciones de formación, la direccionalidad o su uso. A continuación se comentan las clasificaciones atendiendo sólo al comportamiento mecánico y térmico:

a) Según el comportamiento mecánico

Esta clasificación atiende al comportamiento mecánico del material. Según ella, los materiales formados por polímeros se clasifican en tres grandes grupos:

- **Elastómeros:** son los materiales que tiene una consistencia elástica y gomosa.
- **Fibras:** son materiales poliméricos con propiedades optimizadas en una dirección que se obtiene por combinación de los factores constitucionales con el tratamiento físico.
- **Plásticos:** son todos aquellos polímeros de síntesis cuyas propiedades son intermedias entre las de los elastómeros y las de las fibras.

b) Según el comportamiento térmico

Según su comportamiento térmico los polímeros se pueden dividir en tres grandes grupos:

- **Elastómeros:** Son polímeros sintéticos. Se caracterizan por una fácil degradación frente al calor y una irreversibilidad del proceso de moldeado (una vez moldeados no se pueden utilizar de nuevo como materia prima). Sus características microscópicas, basadas en una organización espacial de las cadenas de tipo malla poco tupida (Figura 2.1), influyen en el comportamiento macroscópico del mismo caracterizado por una gran flexibilidad¹. Pueden someterse a grandes deformaciones y después recuperar parte de su estructura original debido a que están reticulados, por tanto, se comportan como termoestables entrecruzados [3]. Sin embargo, cuando se sobrepasa una temperatura determinada se deforman y fluyen, tal y como cabría esperar para los termoplásticos.



Figura 2.1. Estructura de un elastómero. Ej: neopreno, teflón.

- **Termoestables:** La organización espacial de las cadenas es similar a la de la red de un pescador (Figura 2.2). Este tipo de polímeros se caracterizan por sufrir una serie de reacciones químicas que conducen a la reticulación por efecto de un agente inductor, como el calor o agentes químicos, dando lugar a un producto generalmente infusible o insoluble. A partir de este momento, la aplicación de calor únicamente producirá su descomposición y carbonización.

¹ Capacidad de un sólido de recuperar su forma original tras finalizar un esfuerzo de compresión o de flexión.

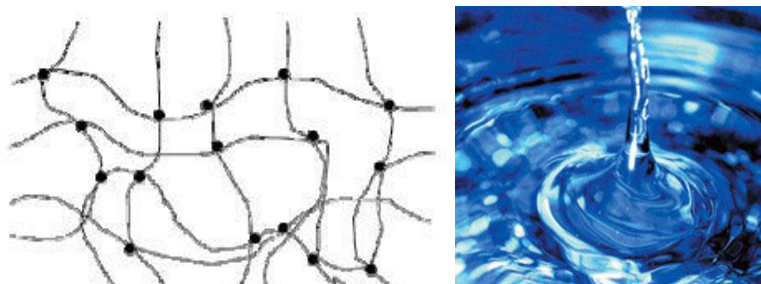


Figura 2.2. Estructura de un polímero termoestable. Ej: resinas fenolformaldehído, resinas epoxi, resinas poliéster.

Las propiedades del material vienen determinadas por las unidades moleculares que componen la red, así como por la longitud y densidad de los entrecruzamientos. Lo primero depende de los componentes químicos iniciales y lo segundo del control de los procesos de entrecruzamiento que influyen sobre el curado del material (control de tiempo y temperatura de curado, tratamientos de postcurado)[4]. Las características generales de estos compuestos se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Características generales de los polímeros termoestables

Propiedades	Comportamiento
Formulación	Compleja
Viscosidad	Muy baja
Adherencia	Buena
Ciclo de proceso	Largo
Temperatura de proceso	Baja a moderada
Presión de proceso	Baja a moderada
Coste de fabricación	Alto
Propiedades mecánicas	Buenas
Durabilidad en el medio ambiente	Alta
Resistencia a disolverse	Excelente
Resistencia al daño externo	Variable

Su estructura macroscópica es muy compacta y de gran rigidez (estos materiales presentan, respecto al resto de plásticos, una mayor resistencia térmica). No obstante, su fragilidad es inversamente proporcional a la resistencia térmica. Dicha resistencia viene dada por la mayor compactación de las cadenas; pero ese mismo empaquetamiento da lugar a una posibilidad de rotura mayor.

Estos materiales no son reciclables. Este hecho se explica por la reacción entre las cadenas durante el proceso de moldeado que dan lugar a un material muy resistente a la temperatura una vez transformado y que, por tanto, difícilmente se puede volver a fundir para su reutilización.

En comparación con los *termoplásticos* tienen una mayor resistencia a la fluencia viscosa a temperatura elevada y una mayor estabilidad dimensional. Son más resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que son muy útiles para su aplicación como protección y recubrimientos de superficies [5]. Su flexibilidad y resistencia al impacto son menores que en los termoplásticos. Sin embargo, la posibilidad de ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales fibrilosos de todo tipo, orgánicos e inorgánicos) para aumentar sus propiedades mecánicas

y eléctricas, han potenciado su amplia difusión como materiales de uso frecuente en la industria electrónica y en el sector de la construcción.

En un orden cronológico de aparición de resinas termoestables se pueden citar como las más antiguas a los *fenoplastos* y *aminoplastos*. Más adelante, y en un período intermedio, surgen las *resinas alquídicas* de uso poco frecuente en la actualidad [6]. Últimamente, los *polímeros termoestables* de más amplia utilización, debido a su buena calidad y resistencia y a que reticulan a temperatura ambiente, son los *poliésteres insaturados*, los derivados del *poliuretano* y las *resinas epoxi*, estas últimas utilizadas en el presente trabajo.

- **Termoplásticos:** Deben su nombre a la capacidad que tienen de ablandarse y plastificarse. A diferencia de los tipos anteriores, no existe ningún tipo de enlace químico entre cadenas; como mucho existen atracciones de tipo electrostático que hacen que la estructura microscópica sea un entrecruzamiento liado de cadenas a modo de ovillo (Figura 2.3). Un aporte de calor a la estructura permite a esta desliarse y resbalar sobre otras confiriendo el llamado estado viscoelástico [6].

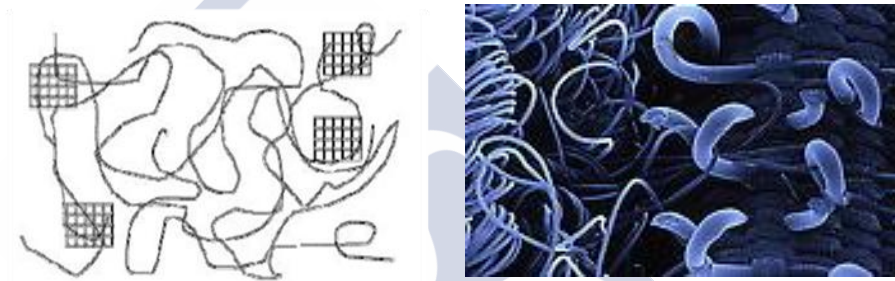


Figura 2.3. Estructura de un polímero termoplástico. Ej: polietileno, polipropileno, PVC, poliestireno (telgopor), nylon, acrílico.

Los polímeros pueden clasificarse según el tipo de utilización que tienen, la cual está directamente relacionada con la cantidad producida y su precio. Como se puede ver en la Figura 2.4 el sector de los plásticos es un pilar fundamental de la economía europea.

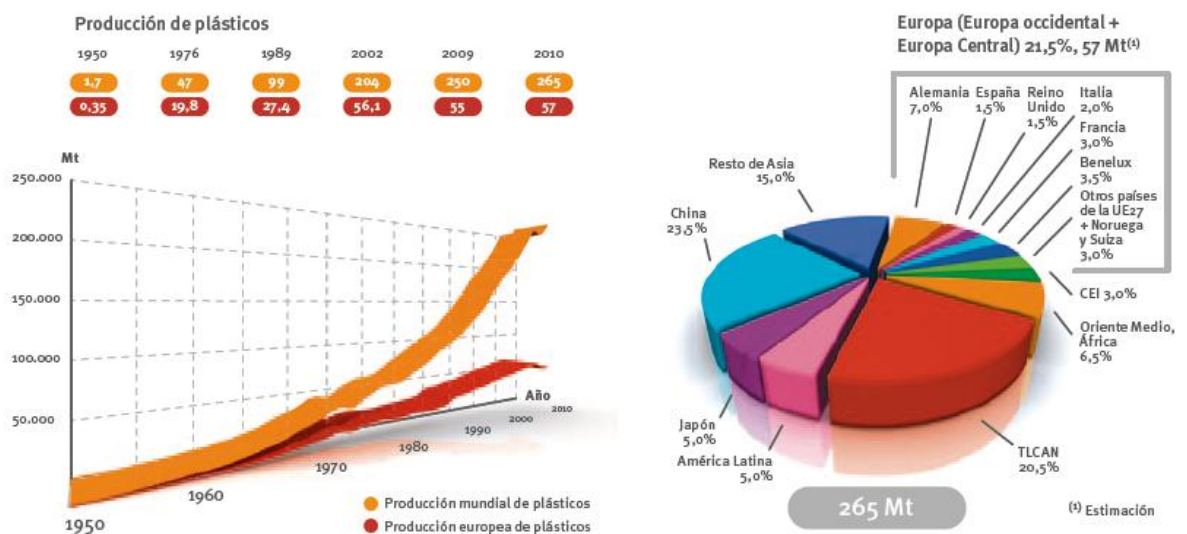


Figura 2.4 Producción mundial de plásticos 1950-2010 (gráfica de la izquierda) y producción mundial de plásticos en 2010 (gráfica de la derecha)(Fuente: Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMREG)[7])

3. Resinas epoxídicas

Los compuestos epoxi son un grupo de éteres cíclicos u óxidos de alqueno que poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes (estructura oxirano) (Figura 3.1). Estos éteres reaccionan con los grupos amino, oxidrilo y carboxilo (endurecedores) así como con los ácidos inorgánicos para dar compuestos relativamente estables [8].

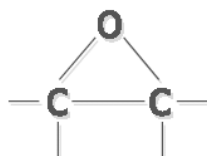


Figura 3.1 Epóxido.

La tensión de enlace del anillo oxirano es muy elevada, siendo por ello de una alta reactividad tanto química como bioquímica, por lo que es fácilmente atacado por la mayoría de las sustancias nucleófilas, para dar compuestos de adición. Atendiendo a la naturaleza de los grupos unidos al anillo oxirano aparecen los cinco grupos en los que se divide la familia de las resinas epoxi: éteres glicéricos, ésteres glicéricos, aminas glicéricas, alifáticas lineales y cicloalifáticas.

Comercialmente, los éteres son, sin duda, los más importantes, ya que el 95% de las resinas utilizadas son *glicidil-éteres* obtenidos por reacción de la *Epiclorhidrina* con el *Bisfenol A* (2-2-bis[*p*-hidroxifenil]propano) con formación de una molécula de *diglicidil éter de bisfenol A* (empleando NaOH como catalizador) [8]. Esta reacción se muestra en la Figura 3.2 de forma esquematizada.

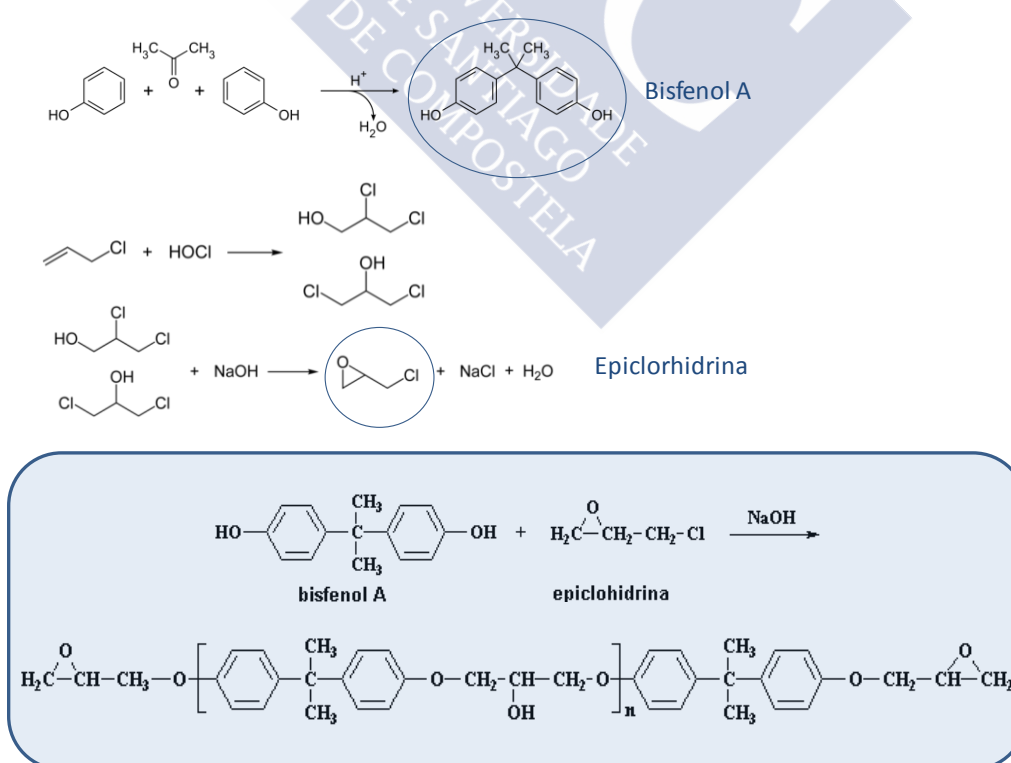
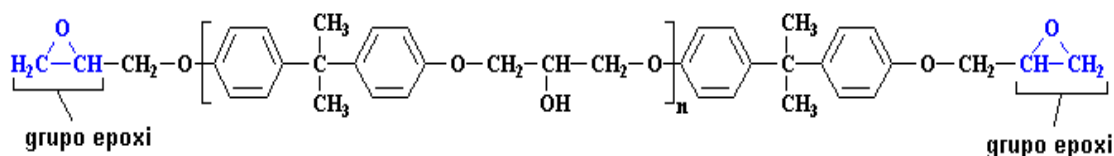


Figura 3.2 Formación de una molécula de diglicidil éter de bisfenol A

La razón del uso de estas materias primas son, por una parte la alta reactividad de la *Epiclorhidrina* que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos, así como su fácil obtención por *petroquímica*. El *Bisfenol A* es un reactivo barato al serlo los productos de partida para su síntesis: *acetona* y *fenol*.

Variando las relaciones *estequiométricas* entre la *epiclorhidrina* y el *bisfenol A* se obtiene una molécula del siguiente tipo:



El *grado de polimerización*, n , puede variar desde $n=1$ hasta $n=12$. Según la proporción de los reactivos, se forman mezclas variables de resina de alto y bajo peso molecular. La parte repetida de la molécula tiene un peso molecular de 284 g/g-mol. De ahí, los pesos de las moléculas sucesivas serán:

$n=0$; p.m.=340 g/g-mol

$n=1$; p.m.=624 g/g-mol

$n=2$; p.m.=908 g/g-mol

etc

lo que confiere a las resinas distintas características. Cuando el peso molecular es superior a 908 ($n=2$), las resinas son sólidas, mientras que con menor peso molecular son líquidas o semisólidas.

Las resinas comerciales son mezclas de diferentes pesos, de manera que suele conocerse el peso molecular promedio pero no la distribución de los *oligómeros* en la muestra. Además del peso molecular, se utilizan otros parámetros para la caracterización de este tipo de sustancias:

1. **EQUIVALENTE EPOXI.** Peso de resina que contiene un equivalente gramo de epoxi. Suele considerarse como la mitad del peso molecular medio.
2. **ÍNDICE DE HIDROXILO.** Peso de resina que contiene un equivalente gramo hidroxilo
3. **CONTENIDO DE CLORURO REACTIVO.** Es el cloro presente en forma de cloruro hidrolizable, como consecuencia de la presencia de trazas clorhídricas en el proceso de síntesis.
4. **COLOR DE LA RESINA.** Como resultado de los grupos fenólicos libres y que por oxidación forman quinonas coloreadas.
5. **PUNTO DE FUSIÓN.** Que al ser de una mezcla no se presenta en un intervalo muy estrecho, adoptándose la temperatura a la cual la resina alcanza un grado de fluidez arbitrario.
6. **VISCOSIDAD Y CONTENIDO EN VOLÁTILES**

Las resinas epoxídicas son solubles y fusibles, sin ninguna propiedad mecánica reseñable [9]. Sin embargo, estos compuestos son capaces de reaccionar con otros productos, denominados endurecedores o agentes de curado, originando estructuras muy reticuladas, insolubles e infusibles, con unas propiedades mecánicas interesantes, tales como la elevada resistencia al agua, una buena resistencia química a ácidos, bases y otros disolventes, su baja inflamabilidad y que son auto extingüibles [9].

El término resina epoxi se aplica tanto al prepolímero en estado líquido o sólido como a la resina curada cuando ya forma un polímero termoestable. Desde el punto de vista químico su característica más reseñable es la de poseer dos o más grupos o anillos epoxi por molécula, a través de los cuales, y mediante su apertura, se produce la reacción de polimerización [8]. La resina curada, puede no contener ya estos grupos oxiranos, que se transforman, dando lugar a terminales hidroxilo, los cuales favorecen las propiedades de adhesión. De hecho, estas resinas son buenos adhesivos.

Desde la aparición de la primera patente hecha por Pierre Castan en los años 30, el uso de este tipo de materiales ha crecido espectacularmente debido a su facilidad de aplicación a altas y bajas temperaturas, baja viscosidad e importantes propiedades mecánicas [9].

Las propiedades de las resinas epoxi dependen de su estructura química, del proceso de transformación y de si llevan o no partículas de relleno. A continuación se resumen las propiedades que determinan sus aplicaciones [8-10]:

1. Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y muy alta resistencia al agrietamiento
2. Buena resistencia a los agentes químicos, superando muy ampliamente a sus antecesores los poliésteres
3. Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad
4. Mejores condiciones aislantes que los poliésteres
5. Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas
6. Buena adhesión gracias a la presencia de grupos polares en sus cadenas moleculares, lo que supone un gran inconveniente en el desmolde de piezas moldeadas

3.1. Tipos de resinas epoxi

Muchas de las resinas líquidas comerciales se basan en el *diglicidil éter de bisfenol A (BADGE)*, de bajo peso molecular, junto con pequeñas cantidades de polímero de mayor peso molecular, y que en general presentan viscosidades a temperatura ambiente de 10 Pa.s.

Además de las resinas basadas en el *bisfenol A*, existen otros tipos que se pueden simplificar en dos grandes grupos: las resinas basadas en otros *glicidil éteres* y las resinas *no basadas en glicidil éteres*. Entre las primeras cabe destacar las novolacas, resinas derivadas de compuestos fenólicos.

Las posibilidades de obtener resinas epoxi son muy variadas aunque sus propiedades dependerán siempre de los *agentes químicos* utilizados (resinas, endurecedores y modificadores), de su *funcionalidad* y *estequiometría* y de las condiciones (tiempo y temperatura) de *curado*.

En este trabajo, nos centraremos en las derivadas del *bisfenol A* y destacaremos que las resinas comerciales no se presentan en estado puro ya que para ciertas aplicaciones las resinas modificadas pueden presentar una serie de inconvenientes que son fácilmente corregibles introduciendo *diluyentes*, *flexibilizantes*, *pigmentos* y *rellenos*.

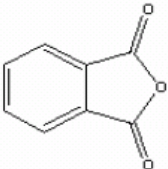
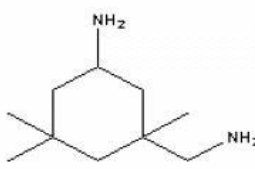
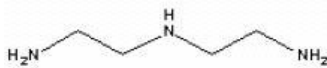
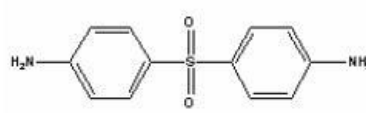
Actualmente con el elevado número de las distintas resinas base y el avance conseguido en los sistemas de aplicación, es muy difícil imaginar un área donde las resinas epoxi no estén siendo utilizadas.

3.2. Agentes de curado

Los sistemas epoxídicos permiten el uso de una gran variedad de agentes reticulantes, comúnmente conocidos como endurecedores. Algunos presentan aplicaciones en mayor escala que otros, dependiendo claro está de las características exigidas del producto final. Los representados en la Tabla 3.1 son algunos de los más conocidos y utilizados.

Los agentes endurecedores son el complemento necesario para formar una resina termoestable a partir de una resina primaria². Suelen ser aminas aromáticas o alifáticas, ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos (Tabla 3.1) [4].

Tabla 3.1. Algunos agentes reticulantes o endurecedores.

<p>ANHÍDRIDOS</p>  <p>Anhídrido Ftálico</p>	<p>AMINAS CICLOALIFÁTICAS</p>  <p>Isoforona-Diamina</p>
<p>Se pueden utilizar en procesos con temperaturas elevadas. Los productos curados presentan un <i>pot-life</i>³ largo, pues difícilmente la reacción ocurre a temperatura ambiente. Brillo alto; resistencia química y térmica.</p>	<p>Es un producto que presenta moderada resistencia al calor. Se caracteriza por la buena resistencia química; estabilidad de color y brillo elevado.</p>
<p>AMINAS ALIFÁTICAS</p>  <p>Diétilenotriamina</p>	<p>AMINAS AROMÁTICAS</p>  <p>Diamino-Difenilsulfona</p>
<p>Son líquidos generalmente incoloros y de olor acentuado. Su reacción es altamente exotérmica; presenta facilidad para la mezcla, coste competitivo y buena resistencia química y mecánica.</p>	<p>Pertenecen a una clase de productos químicos derivados de los hidrocarburos aromáticos, como Benceno, tolueno, naftaleno, antraceno y difenilo. Tienen gran interés desde el punto de vista técnico y comercial.</p>

² Las resinas primarias, a las que se hace mención, son compuestos no reticulados, líquidos viscosos o sólidos susceptibles de fundir, originados por la unión de la epíclorhidrina y el bisfenol A.

³ Tiempo necesario para que el material gelifique: cuanto antes ocurra la gelificación, antes dejará de poderse manipular.

Todas las reacciones con los grupos epoxi son exotérmicas, siendo la temperatura un factor decisivo en la velocidad de estas reacciones, aumentando al hacerlo la temperatura. Hay agentes de curado que actúan a temperatura ambiente, aunque algunos de forma tan lenta que un entrecruzamiento efectivo podría requerir años. En la práctica el tiempo de gel, esto es, el periodo hasta el cual la resina es manejable, puede variar en un elevado intervalo, lo cual es muy útil por la posibilidad que presenta de elegir la formulación más idónea en cada aplicación.

Una clasificación genérica de los agentes de curado puede establecerse atendiendo a su temperatura de trabajo:

- **Agentes de curado en frío:** actúan a temperaturas ordinarias, incluso en atmósferas húmedas (*aminas alifáticas*).
- **Agentes de curado en caliente:** no reaccionan a temperatura ambiente, pudiendo por consiguiente trabajar con mezclas estables y manejables de resina y endurecedor (*ácidos dicarboxílicos o anhídridos*) [10].

En función de la manera en que reaccionan con las resinas base, los endurecedores pueden también clasificarse en dos grandes grupos:

- **Catalíticos:** actúan como indicadores de una homopolimerización de la resina base.
- **Polifuncionales:** en cantidades estequiométricas actúan como reactivos dando lugar al entrecruzamiento de las moléculas de resina a través de ellos mismos. Los agentes polifuncionales son de estructura química diversa. Los de más amplia utilización incluyen aminas alifáticas y poliaminas.

Las reacciones de curado con endurecedores ácidos son menos exotérmicas que las reacciones que emplean aminas, y algunos productos finales tienen temperaturas de distorsión al calor más elevadas. También mejoran sus propiedades físicas y químicas, aunque presentan menos resistencia a las bases. En la práctica, el uso de anhídridos está más extendido que el de los ácidos, debido que presentan mayor solubilidad en las aminas.

El número de endurecedores disponibles en el mercado es muy grande. La elección depende del tiempo de aplicación, de las condiciones de curado, de las propiedades físicas y químicas del producto curado y, por supuesto, de criterios económicos. En general, se prefiere las aminas porque curan más rápidamente y proporcionan mejor resistencia química, aunque son más tóxicas y pueden reaccionar a temperatura ambiente.

El estudio de estos sistemas es de sumo interés, pues debido a su buena calidad y resistencia, son los más utilizados últimamente en la industria eléctrica y de la construcción, junto con los *poliésteres insaturados* y los derivados de *poliuretano*.

El uso de endurecedores es proporcional al consumo de resinas epoxi. Hace algunos años se hablaba del desarrollo de productos con alto contenido en sólidos que reducirían las emisiones de disolventes y por lo tanto contribuirían a la preservación del medio ambiente. Pues bien, hoy esto ya es una realidad. Existen

sistemas epoxi con bajísimos contenidos de volátiles, un 100% sólidos e incluso emulsionados. Estos sistemas hacen uso de endurecedores específicos para bajos COVs⁴.

El mercado se hizo más exigente en cuanto a la mejora de los productos y los fabricantes de agentes de curado invirtieron en nuevas tecnologías. De las poliamidas (desde hace tiempo utilizadas y que aún lo continúan siendo) llegamos a productos que presentan moléculas diferenciadas. Esta inversión y la búsqueda de nuevas alternativas son señales de un mercado atractivo y que está muy lejos de estancarse.

3.3. El proceso de curado

Como se ha visto, el curado de las resinas epoxi supone la formación de una estructura tridimensional rígida por reacción con agentes endurecedores. Es un proceso complejo que transcurre en diferentes etapas [8-10] (Figuras 3.3 y 3.4).

La reacción de curado se inicia con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas poliméricas que rápidamente comienzan a unirse entre sí, apareciendo los primeros entrecruzamientos. Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epoxi son cada vez mayores. A medida que la reacción avanza, el peso molecular crece rápidamente, y con el tiempo varias cadenas llegan a conectarse formando un retículo de peso molecular infinito. Esta transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso (la mezcla resina-endurecedor) en un gel elástico, que marca la formación de la red tridimensional, se denomina gelificación, y la temperatura a la que suele ocurrir se denomina *temperatura de transición vítrea* (T_g) [8]. La T_g se incrementa por el grado de entrecruzamiento del polímero que se forme: a mayor grado de entrecruzamiento, mayor será esa temperatura.

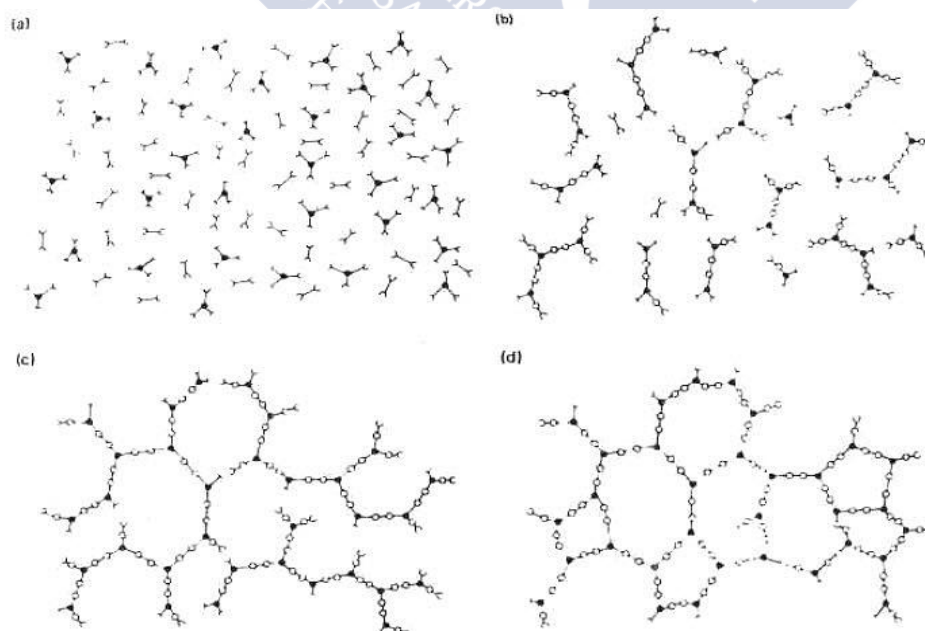


Figura 3.3 Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta. (d) Termoestable, curado total [11].

⁴ Compuestos orgánicos volátiles

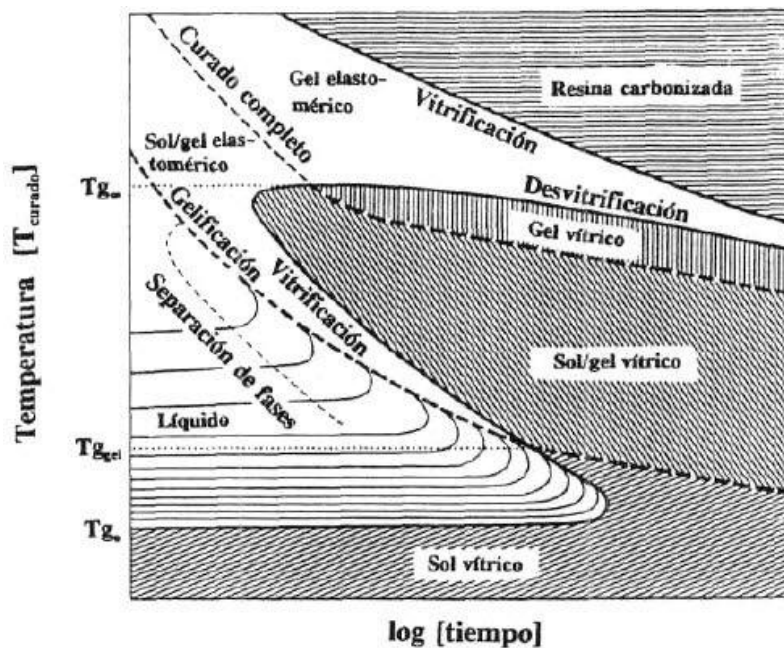


Figura 3.4. En el diagrama se muestran las distintas regiones que corresponden a los diferentes estados de la materia por los que pasa el material durante el curado: líquido, sol/gel elastomérico, gel elastomérico, sol/gel vítrico, gel vítrico, sol vítrico y resina carbonizada. Hay tres temperaturas críticas en el diagrama. T_{g0} es la temperatura de transición vítrea del material sin curar, temperatura por debajo de la cual el material no reacciona y la resina puede almacenarse. $T_{g0.}$ es la temperatura a la que la gelificación y vitrificación coinciden. $T_{g\infty}$ es la máxima temperatura de transición vítrea del sistema [12].

Desde el punto de vista industrial, la gelificación es crítica porque el polímero pierde su fluidez y deja de ser procesable. Una vez sobrepasado el punto de gel la reacción continúa hacia la formación de una red tridimensional infinita con un incremento sustancial en la densidad de entrecruzamiento.

A medida que la reacción de curado avanza, no solo crece el peso molecular del material, sino que aumenta también la temperatura de la transición vítrea, T_g [6]. Cuando la T_g se aproxima a la temperatura de curado comienza a producirse la vitrificación de la resina. Este fenómeno supone la transformación de un líquido viscoso o un gel elástico en un sólido amorfo.

El inicio de la vitrificación da lugar a un cambio en el mecanismo que controla el avance de la reacción, pasando de ser controlada por la cinética química a un control por difusión que se manifiesta como un decaimiento gradual de la velocidad de reacción. Cuando el material vitrifica, el curado se hace extremadamente lento y, a efectos prácticos, se puede considerar que la reacción se detiene. La vitrificación, a diferencia de la gelificación, es un proceso reversible y la reacción puede reanudarse calentando el material [8].

La gelificación, desde el punto de vista del procesado y uso del material, es característica de los materiales termoestables, ya que antes del punto de gel el material es soluble en los disolventes adecuados pero después deja de serlo. Tras la gelificación, en el material coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel) con moléculas pequeñas y ramificadas. A medida que la reacción avanza, la fracción gel crece a expensas de la fracción sol, y así continua hasta que la fracción sol llega a ser prácticamente cero en muchos productos curados. La gelificación no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de la reacción no cambia pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados. En la Figura 3.4 se muestra un diagrama TTT esquemático para el curado isotérmico de un termoestable.

La caracterización del curado de un termoestable, donde se engloban las resinas epoxi, es importante para decidir su posterior utilización, debido a su influencia en las propiedades, entre ellas las mecánicas, del material.

3.4. La transición vítrea

Esta transición sólo ocurre en los polímeros, lo cual es una de las características que los hacen diferentes. Hay una cierta temperatura (distinta para cada polímero) llamada *temperatura de transición vítrea*, o T_g por debajo de la cual el polímero se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio. Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea y otros por debajo. Los plásticos duros como el *poliestireno* y el *polimetilmetacrilato*, son usados por debajo de sus temperaturas de transición vítrea; es decir, en su estado *vítreo*. Sus T_g están muy por encima de la temperatura ambiente, ambas alrededor de los 100°C. Los cauchos elastómeros como el *poliisopreno* y el *poliisobutileno*, son usados por debajo de sus T_g , es decir, en su estado *caucho*, donde son blandos y flexibles.

La transición vítrea no es lo mismo que el punto de fusión. El punto de fusión es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos. Ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. La transición vítrea es una transición que se manifiesta en los polímeros *amorfo*s; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido.

Pero incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esta es la razón por la que una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. La porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión. (Figura 3.5).

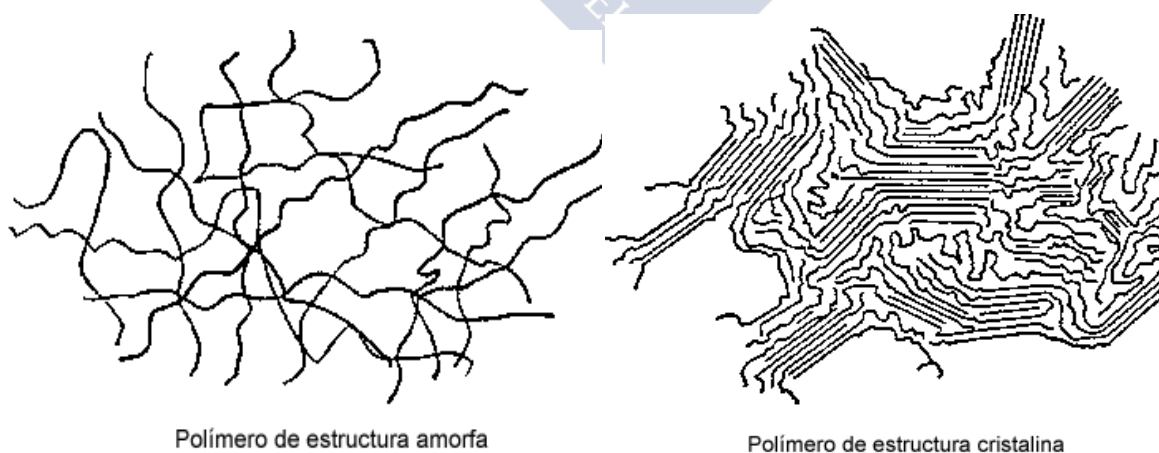


Figura 3.5 Representación de la estructura amorfa y cristalina poliméricas.

Algunos polímeros tienen una T_g más alta de lo deseado. En esos casos se le agrega un *plastificante*, cuya función es aumentar el volumen libre entre las cadenas

poliméricas. Debido a esto, las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad y, al hacerlo, podrán moverse a temperaturas más bajas de lo que lo harían sin el plastificante. De esta forma, la T_g de un polímero puede ser disminuida, con el objeto de hacerlo más flexible y más fácil de manipular.

Existen varios factores que afectan a la movilidad de la cadena polimérica. La flexibilidad de la cadena principal es el más importante. Cuanto más flexible sea la cadena principal, mayor será el movimiento del polímero y más baja será su T_g . Algunos ejemplos y valores de T_g se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Ejemplos de T_g en polímeros

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}_n$ <p>polidimetilsiloxano</p>	$T_g = -127^\circ\text{C}$	Es líquido a temperatura ambiente
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}- \\ \\ \text{O} \end{array}_n$ <p>poly(phenylene sulfone)</p>	No tiene T_g	Permanecerá en su estado vítreo aún calentándolo a más de 500°C . Puede llegar a descomponerse ante tanto calor, pero no experimentará transición vítreo. Para hacer que el polímero sea procesable, debemos agregar algunos grupos flexibles a la cadena principal. Éteres por ejemplo $\Rightarrow T_g = 190^\circ\text{C}$

La curva de la izquierda de la Figura 3.6 muestra lo que ocurre al calentar un polímero *100% cristalino*. El tramo discontinuo equivale a la temperatura de fusión. En ese punto, se adiciona una gran cantidad de calor sin que provoque aumento alguno de la temperatura. Ese es el *calor latente de fusión*. Se observa que la pendiente se hace mayor una vez se supera la ruptura. Ésta pendiente es equivalente a la *capacidad calorífica*, es decir que el aumento de la misma corresponde al aumento de capacidad calorífica por encima del punto de fusión.

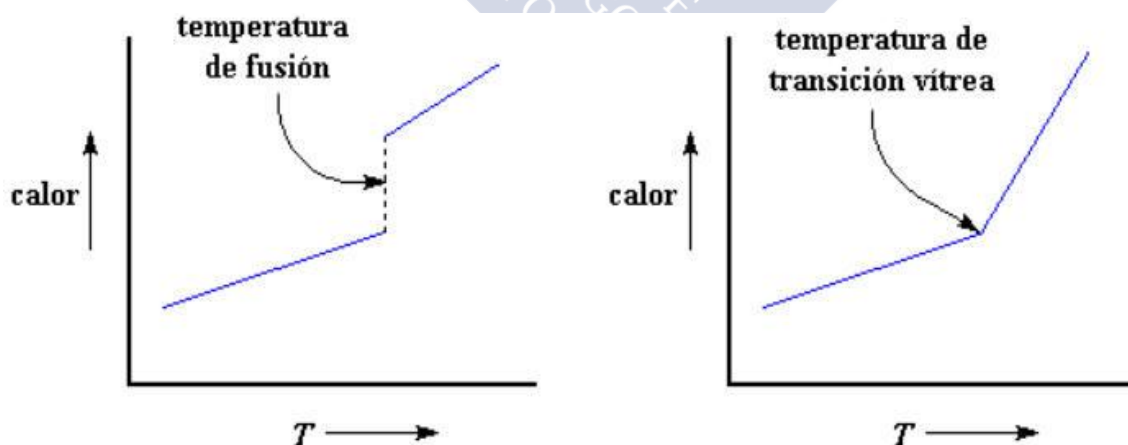


Figura 3.6 Gráficos de calor frente a temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y un polímero amorfo (derecha).

En el gráfico de la derecha de la misma figura se muestra lo que ocurre con un polímero *100% amorfo*. Cuando es calentado, no se obtiene una ruptura. El único cambio que se aprecia es en la *temperatura de transición vítreo*, que se corresponde

con un incremento de la pendiente, lo que significa, obviamente, que tenemos un aumento en la *capacidad calorífica*. Lo que se observa es un cambio en la *capacidad calorífica*, pero no una ruptura, como sí puede apreciarse en el caso de un polímero cristalino. No hay calor latente involucrado en una transición vítrea.

4. Futuro de las resinas epoxídicas

La investigación y desarrollo en polímeros epoxi fue un tema de actualidad en la década de los 70 y 80 cuando se establecieron la mayor parte de los conocimientos fundamentales en este campo. Por otro lado, en el mismo período, la industria desarrolló nuevas formulaciones y técnicas de procesamiento para varias aplicaciones de polímeros epoxi, tales como adhesivos, recubrimientos y composites. Las aplicaciones se extendieron a diferentes sectores incluyendo el de la construcción, la electrónica, el automóvil, la aviación, artículos de deporte, etc[13].

Sin embargo, lo que podría ser considerado como un campo cerrado a finales de la década de 1990, por una serie de razones, se ha revitalizado fuertemente desde el comienzo de este siglo. En primer lugar, el prefijo mágico "nano" que ha impregnado todo también está produciendo fuertes cambios en el campo de las resinas epoxi. Las formulaciones que contienen nanoarcillas [14-15], silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS)[16-17], copolímeros de bloque (BCP)[18-19], nanotubos de carbono (CNT)[20-21], se están desarrollando, probando y comercializando de forma continua (Figura 4.1).

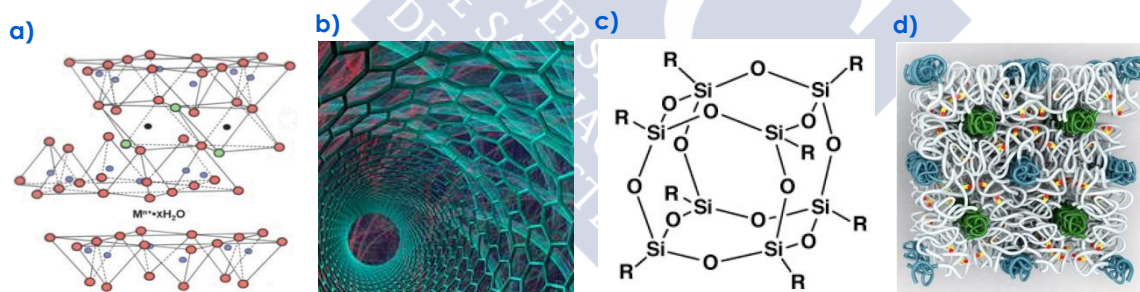


Figura 4.1 Nuevas formulaciones con: a) nanoarcillas, b) nanotubos, c) silsesquioxanos y d) copolímeros de bloque

Se han encontrado nuevas aplicaciones importantes de los polímeros epoxi en campos tales como la fabricación de palas para molinos de viento[22] para la conversión de la energía eólica en electricidad o espumas para aplicaciones electrónicas. Se han desarrollado nuevas formulaciones basadas en epoxiacrilatos como revestimientos de alto rendimiento[23]. Ya están disponibles comercialmente termoplásticos epoxis que compiten con polímeros termoplásticos convencionales en muchas aplicaciones. También se han desarrollado formulaciones que se pueden procesar como termoplásticos y que se curan como termoestables. Existen nuevas técnicas de procesamiento que permiten altas velocidades de curado [13].

Por todo ello el campo de investigación en resinas epoxi está muy lejos de dejar de ser interesante. La Figura 4.2 nos muestra la evolución de la investigación en el

campo de las resinas epoxi durante los últimos 10 años. Se puede ver un interés creciente en este campo, lo que refleja el gran potencial que tienen los compuestos basados en este tipo de resinas.



Figura 4.2 Número de publicaciones que incluyen el término "diglicidil éter de bisfenol A" durante el período comprendido entre 2005 y 2014 usando el programa de búsqueda Scifinder.

5. Bibliografía

1. Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis. Technique and applications*, 1st Ed., Ed Chapman and Hall, Great Britain, 1988 .
2. Billmeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1984.
3. Turi, C.A., *Thermal Characterization of Polimeric Materials*, Academic Press, Inc. San Diego. 1981.
4. May, C.A., ed. *Epoxi Resins: Chemistry and Technology*. 2ª Ed. Dekker. New York 1988.
5. Watkins, M., A. Frederix, and D. Weinmann, PCE, 3, N°3, March, 1998.
6. Krevelen, D.W.V., *Properties of Polymers*. 3ª Completely Revised Ed., Elsevier Science Publishers B.V.A.msterdam. 1990.
7. PEMRG, *Informe: Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa 2011*.
8. Ellis, B., *Chemistry and Tecnology of Epoxy Resins*. 1ª Ed., Ed. Blackely Academic and Profesional. Great Britain. 1993.
9. Lee, H. and K. Neville, *Handbook of Epoxi Resins*. Ed. McGraw Hill, Inc.USA. . 1982.
10. Cordech Carbonell, F.J., ed. *Riesgos en el empleo de resinas epoxi; publicación institucional de lbermutuatur*. 1999.
11. Turi, E., *Thermal characterization of polymeric materials*; New York. 1981.
12. Aronhime, M.T. and J.K. Gillham, *Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems*. Advances in Polymer Science, 1986. **78**: p. 31.
13. Pascault, J.-P. and R.J.J. Williams, *Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*, ed. W.-V.V.G.C. KGaA. 2010, Germany.
14. Fraga, F., et al., *Calorimetric study of nanocomposites of epoxy network DGEBA n = 0/m-XDA with gold nanoparticles*. Int. J. Nanoparticles, 2014. **7**: p. 2.
15. Garcia, C., M. Fittipaldi, and L.R. Grace, *Epoxy/montmorillonite nanocomposites for improving aircraft radome longevity*. J. Appl. Polym. Sci., 2015. **132**: p. 9.

16. Yu, B., et al., *Thermal and flame retardant properties of transparent UV-curing epoxy acrylate coatings with POSS-based phosphonate acrylate*. RSC Adv., 2015. **5**(92): p. 9.
17. Heid, T., M. Frechette, and E. David, *Nanostructured epoxy/POSS composites: enhanced materials for high voltage insulation applications*. IEEE T. Dielect. El. In., 2015. **22**: p. 11.
18. Leonardi, A.B., I.A. Zucchi, and R.J.J. Williams, *The change in the environment of the immiscible block stabilizes an unexpected HPC phase in a cured block copolymer/epoxy blend* European Polymer Journal 2015. **71**: p. 7.
19. He, X., et al., *Unique Interphase and Cross-Linked Network Controlled by Different Miscible Blocks in Nanostructured Epoxy/Block Copolymer Blends Characterized by Solid-State NMR*. J. Phys. Chem. C, 2014. **118**: p. 15.
20. Rider, A.N., et al., *Hierarchical composites with high-volume fractions of carbon nanotubes: Influence of plasma surface treatment and thermoplastic nanophase-modified epoxy*. Carbon, 2015. **94**: p. 11.
21. Zhang, L., W. Zhang, and G. Chen, *Determination of arbutin and bergenin in Bergeniae Rhizoma by capillary electrophoresis with a carbon nanotube-epoxy composite electrode*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015. **115**: p. 7.
22. Kogoj, R., *The manufacturing process of the models for windmill wings*. 2015, Seaway Yachts, d.o.o.: Slovenia.
23. Wang, R., et al., *Self-crosslinking epoxyacrylate copolymer with high hydroscopicity and preparation and application thereof*. Faming Zhuanli Shenqing, CN 103172785 A 20130626, 2013.



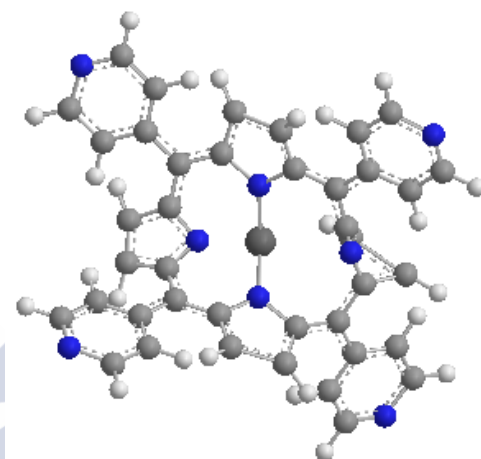
Capítulo 2.

ZnTPyP



Capítulo 2. ZnTPyP

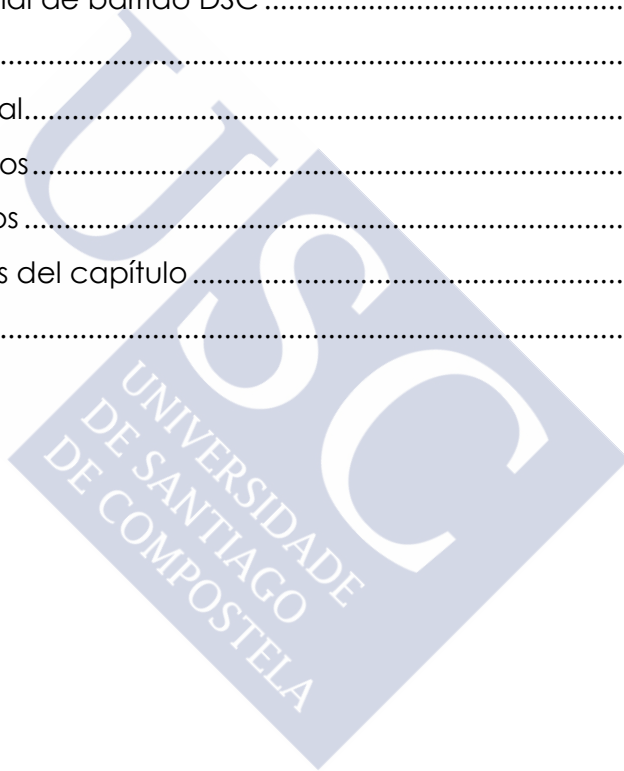
« Soy de los que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas. »
Marie Curie



Índice

1. Introducción	34
2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido	39
2.1. Materiales y preparación de la muestra	39
2.2. Mecanismos de reacción [19]	39
2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas	42
3. Rayos X y TEM con difracción de electrones	48
3.1. Análisis estructural de la muestra "Zinc170"	49
3.2. Análisis estructural de la muestra "Zinc290"	54
4. Caracterización del sistema epoxi modificado con ZnTPyP mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido	58
4.1. Espectros de RMN- ¹ H	58
4.2. Espectros de RMN de ¹³ C	64
5. Espectroscopia de infrarrojo	67
5.1. Espectro FTIR de la ZnTPyP	67
5.2. Espectro FTIR del BADGE n=0	68
5.3. Espectro FTIR de la resina modificada	69
6. Espectroscopia ultravioleta-visible	73

6.1. Espectro ultravioleta-visible de la ZnTPyP	74
6.2. Espectro ultravioleta-visible del BADGE	77
6.3. Espectro UV-Visible de la resina epoxi modificada con ZnTPyP.....	77
7. Análisis Termogravimétrico	78
7.1. Planificación de la investigación.....	79
7.1. Procedimiento experimental.....	80
7.3. Métodos cinéticos.....	83
7.4. Predicción del tiempo de vida medio considerando el mecanismo de reacción.	104
7.5. Discusión de las metodologías de análisis cinético	106
8. Calorimetría diferencial de barrido DSC	107
8.1. Modelo cinético	107
8.2. Parte experimental.....	110
8.3. Ensayos isotérmicos.....	111
8.4. Ensayos dinámicos	114
9. Aspectos destacados del capítulo	122
10. Bibliografía	123



1.Introducción

En este capítulo el agente entrecruzante utilizado para el curado de la resina epoxi es la 5,10,15,20-tetra(4-piridil)-21H,23H-porfina de zinc (Figura 1.1) que abreviadamente denominaremos ZnTPyP y al material resultante BADGE n=0/ZnTPyP. Nos centraremos en la caracterización del sistema y el estudio de sus propiedades térmicas. Esta porfina es una metaloporfirina meso sustituida, muy versátil en el diseño de estructuras tridimensionales basadas en el autoensamblaje de porfirinas [1], lo que la hace interesante para el diseño de nuevos materiales. Así, genera redes de coordinación en fase cristalina, es decir, arquitecturas organometálicas con infinitos híbridos periódicos basados en la interconexión mutua de las unidades orgánicas y metálicas [2-7].

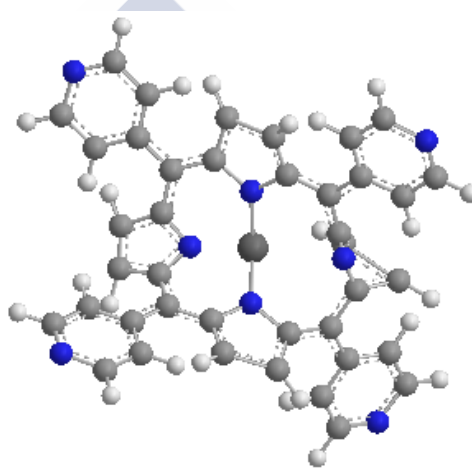


Figura 1.1 Estructura de la 5,10,15,20-tetra(4-piridil)-21H,23H-porfina de Zinc.

Muchos de estos materiales porfirínicos cristalinos exhiben una arquitectura abierta y una integridad notable, y destacan por el potencial que tienen para aplicaciones de almacenamiento selectivo de "huéspedes" y tamizado molecular. Las arquitecturas porosas tienen gran cantidad de espacio vacío que puede ser usado para el transporte y almacenamiento así como en reacciones de transformación molecular catalizada [4]. Ejemplos de estas arquitecturas se puede ver en las Figuras 1.2 y 1.3.

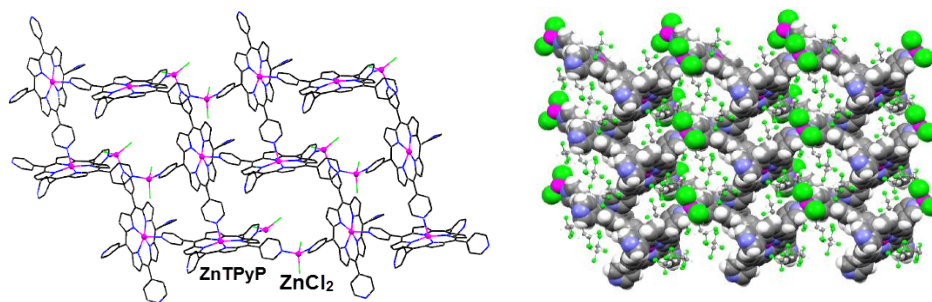


Figura 1.2 Matriz polimérica 2D creada a través de la combinación de unidades de ZnTPyP con dicloruro de zinc [8].

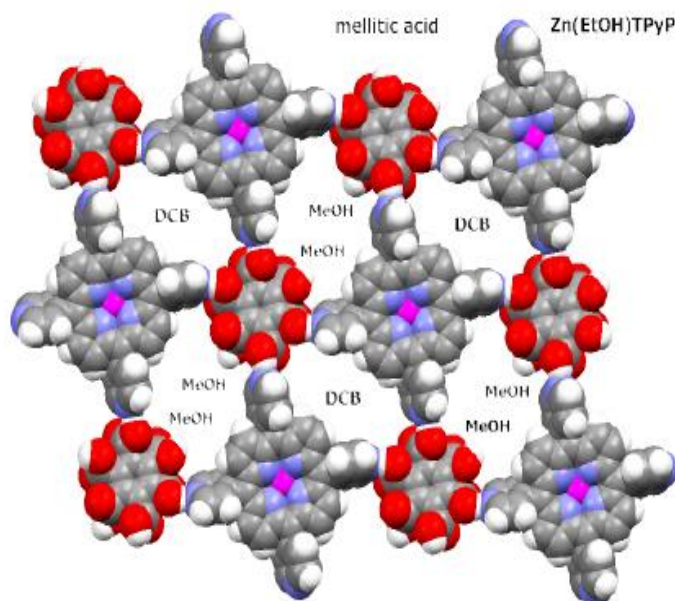


Figura 1.3 Cada unidad de porfirina está en contacto directo por puentes de hidrógeno a través de sus grupos piridilo con cuatro moléculas de ácido melítico y viceversa. Dos de los grupos carboxílicos están solvatados en el cristal por las moléculas del disolvente metanol (MeOH) que ocupan los huecos adyacentes y los huecos alternantes están ocupados por el disolvente diclorobenceno (DCB). En esta figura, en cada sitio de porfirina el ligando axial EtOH está conectado al ion zinc desde abajo, para prevenir la auto-coordinación de las unidades de ZnTPyP [8].

Feng Bai *et al* [9] sintetizaron nanoestructuras fotoactivas unidimensionales de nanoporos a partir de monómeros de ZnTPyP, obteniendo un material que exhibe propiedades ópticas y fotocatalíticas únicas. A nanoescala, el ensamblaje de los monómeros macrocíclicos conduce a la formación de nanoestructuras con un tamaño, forma y disposición espacial definidos con precisión. También facilita la transferencia de masa intermolecular y energía (Figura 1.4). Ejercer un control racional sobre su dimensión y morfología proporciona nuevas aplicaciones en sensores [10], nanoelectrónica [11] y óptica [12-13].

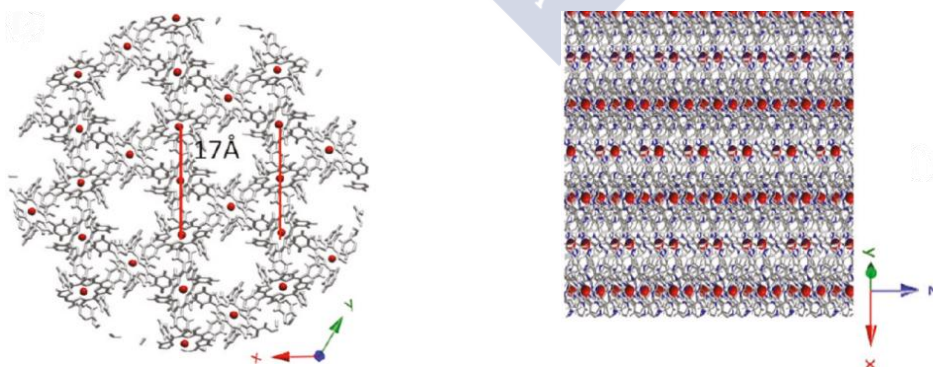


Figura 1.4 Estructura cristalina de las moléculas de ZnTPyP autoensambladas vistas a lo largo y a través del eje *c* cristalográfico, Zn (rojo), N (azul), y C (gris) [9].

La alta absorción que tiene la porfirina de Zinc en la región visible del espectro junto con sus propiedades fotovoltaicas la hacen idónea para la síntesis de materiales

de bajo costo en células solares y en la producción de hidrógeno a partir de luz solar (Figura 1.5).

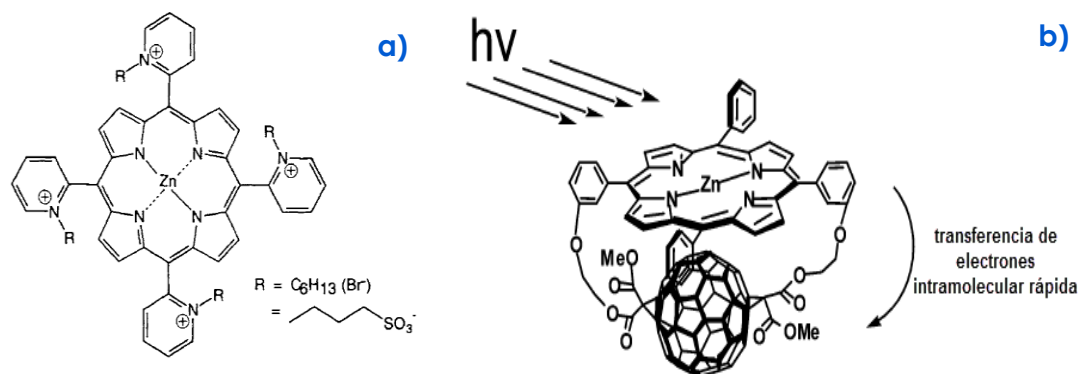


Figura 1.5 a) Porfirina de zinc estéricamente impedida utilizada para convertir la energía solar en hidrógeno b) Ilustración esquemática de separación de carga fotoinducida en díadas ZnP-C60 [14].

Otro ejemplo de la utilización de la ZnTPyP en este tipo de aplicaciones fue el propuesto por Sandanayaka *et al* (Figura 1.5). Estos autores utilizaron la meso-tetra(4-piridil) porfirina de zinc para formar nanotubos huecos hexagonales de 2-7 mm de largo y 500-900 nm de diámetro llenos de C60 y C70 [15]. La porfirina actúa como un donante de electrones. En este campo, la investigación se centra en la construcción de arquitecturas moleculares de porfirinas para la obtención de un mejor rendimiento en la conversión de la luz en energía [16].

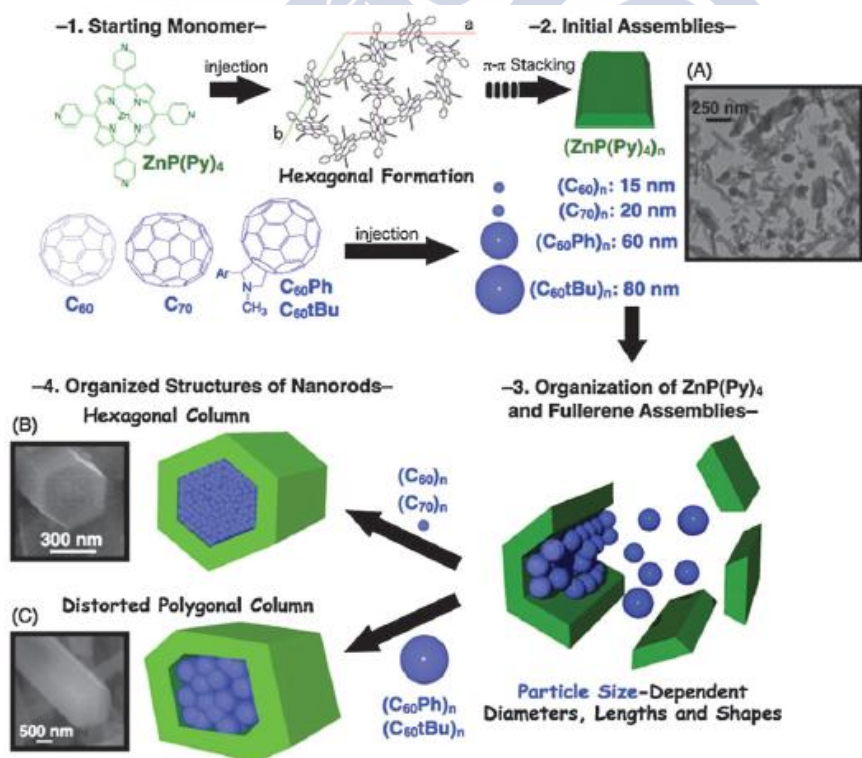


Figura 1.6 Ilustración de la organización de los fullerenos en el interior de los nanotubos de ZnTPyP [15].

La organización de los cromóforos porfirínicos sobre la superficie de una delgada película orgánica a través de enlaces de hidrógeno proporciona otro medio de gran alcance para el diseño de nuevos materiales magnéticos, sensores y sistemas fotosintéticos artificiales [17-18].

En este trabajo pretendemos introducir el macrociclo ZnTPyP como agente entrecruzante de la resina epoxi BADGE n=0 con el fin de mejorar sus estabilidad térmica, además de buscar nuevas aplicaciones para este tipo de sistemas. Así, por ejemplo, al llevar complejoado un ión metálico en su estructura, la ZnTPyP podría conducir a nuevas propiedades tanto de carácter eléctrico como magnético. Así, una vez sintetizado el material, observamos que tenía cierta capacidad para orientarse en presencia de un campo magnético fuerte, en ausencia de rozamiento como, por ejemplo, sobre la superficie del agua ya que el material termoestable acaba orientándose siempre hacia el polo magnético de un imán (Figura 1.7).

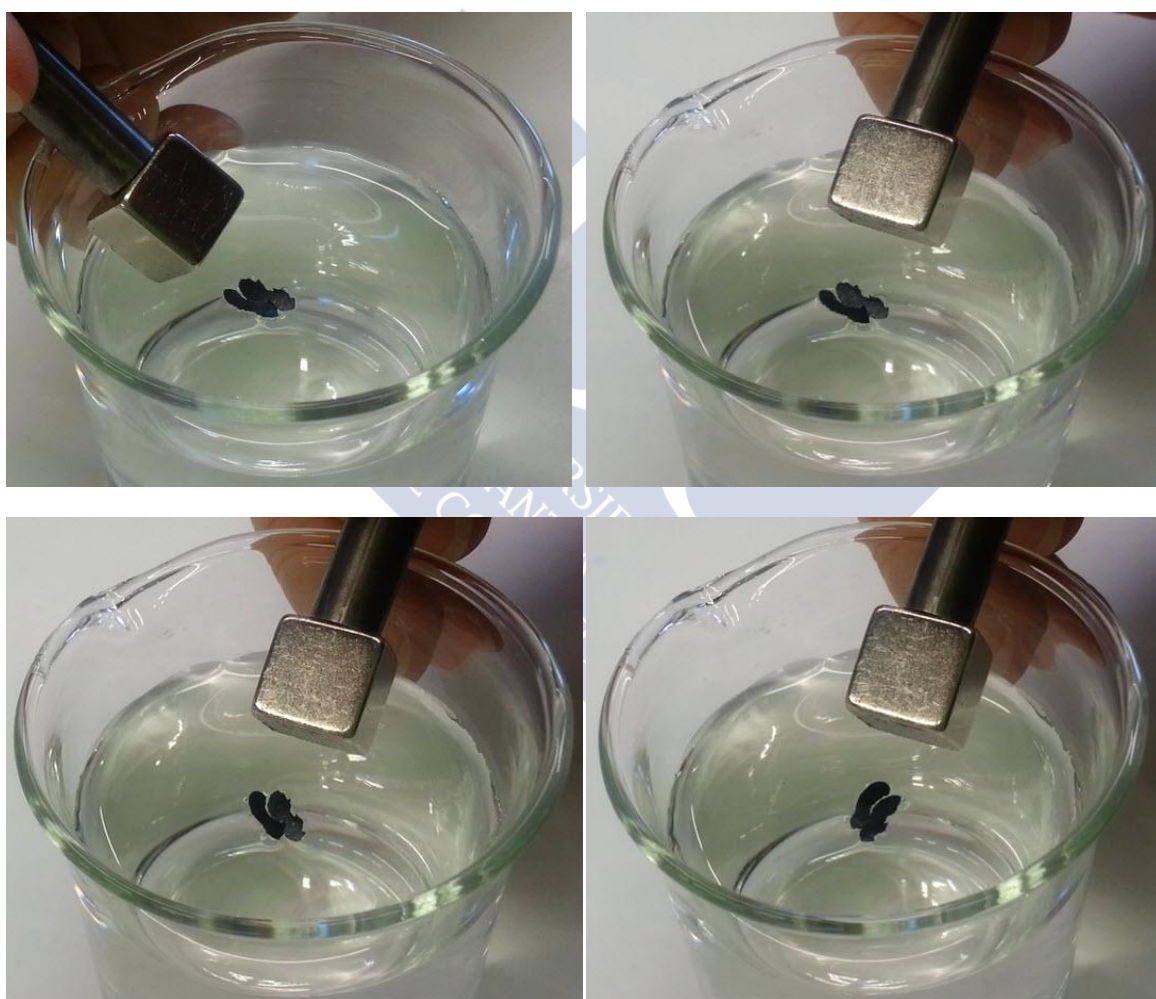


Figura 1.7 Orientación del material epoxídico BADGE n=0/ZnTPyP en presencia de un campo magnético. Experimento realizado durante la realización de la presente Tesis.

No obstante, su susceptibilidad magnética a temperatura ambiente es muy débil. Posiblemente, esta propiedad podría ser mejorada si durante el curado externo expusiésemos al material a un campo magnético. De esta manera podríamos

conseguir que todas las moléculas de porfirina se orientaran del mismo modo dentro de la resina.

2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido

En esta parte del trabajo se aborda el estudio de la reacción de curado del sistema BADGE $n=0$ /ZnTPyP mediante calorimetría diferencial de barrido o DSC (de las siglas en inglés). Se trata de buscar un modelo capaz de describir la reacción en todo el rango de conversiones. Este modelo puede ayudar a caracterizar las reacciones dinámicas de estos sistemas entrecruzados y a entender mejor sus usos comerciales.

2.1. Materiales y preparación de la muestra

El sistema utilizado es un material epoxídico termoestable, compuesto por (i) la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A, BADGE $n=0$ (Resin 332 de Sigma Chemical Company, San Louis, USA) con un peso molecular 340,41 g/mol, y (ii) el endurecedor la zinc 5,10,15,20-tetra(4-piridil)-21H,23H-porfina de zinc (ZnTPyP) (Sigma Aldrich, de peso molecular 682.06 g/mol). Ambos son productos comerciales y han sido utilizados sin purificación previa. Tanto la resina como el endurecedor se mantuvieron almacenados en un desecador preservado de la luz para evitar la oxidación y la carbonatación.

En un experimento típico, (BADGE, $n=0$; 0.0100 g, 2.94×10^{-5} mol) y ZnTPyP (0.00218 g, 3.26×10^{-6} mol; para este ejemplo la relación molar es 9:1) fueron cuidadosa y homogéneamente mezclados a temperatura ambiente. En la segunda etapa, una muestra de esta mezcla (entre 8 y 10 mg) fue introducida en capsulas de aluminio para el análisis por DSC. La relación óptima de (BADGE, $n=0$)/ZnTPyP se determinó mediante la ejecución de experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/agente entrecruzante por el método dinámico.

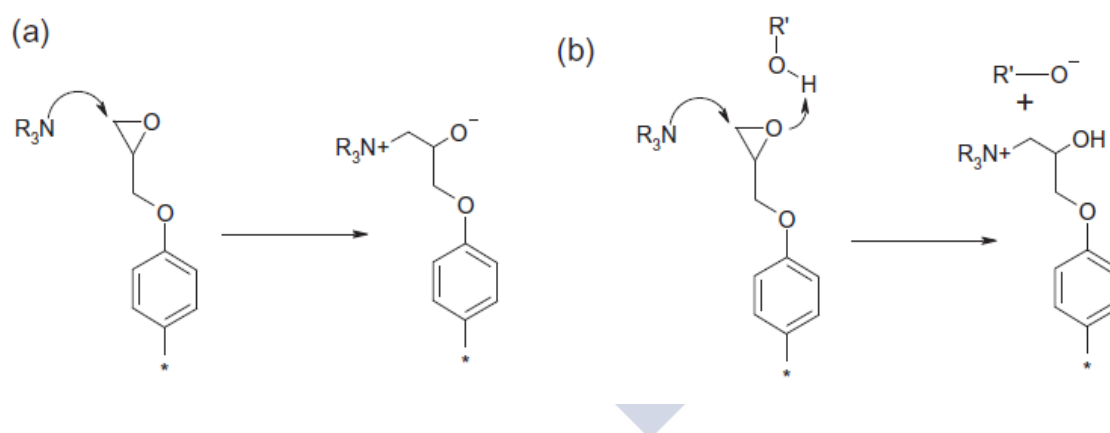
2.2. Mecanismos de reacción [19]

La homopolimerización de epóxidos con aminas terciarias como iniciadores aniónicos ha sido estudiada en el pasado por diversos autores [20-31]. El proceso es muy complejo debido a la concurrencia de múltiples reacciones: (1) iniciación que conducen a la formación de un aducto amina-epoxi terciaria con un anión alcóxido; (2) polieterificación aniónica a través de un anión alcóxido; (3) regeneración de la amina terciaria, que puede reiniciar la secuencia de homopolimerización; y (4) transferencia de cadena entre los aniones alcóxido y donantes. El proceso de curado aumenta aún más la complejidad del proceso. Durante el proceso de formación de la red, a medida que la reacción de curado avanza, se forman una gran variedad de especies macromoleculares con una masa y un grado de ramificación crecientes. La reactividad de los grupos en una cadena puede depender del tamaño de la cadena, su topología, el entorno que lo rodea o diferentes niveles de sustitución, entre otros factores. Durante la reticulación de un material pueden ocurrir los procesos de gelificación y vitrificación, que conducen a más restricciones topológicas o de movilidad, y que pueden tener un efecto significativo sobre la cinética de curado [32].

Aunque la homopolimerización epoxi con aminas terciarias se ha estudiado ampliamente [28-29, 33-35], se han publicado resultados aparentemente contradictorios relativos a la formación de la red [10,16] y, en algunos casos, se han hecho suposiciones erróneas sobre este proceso de formación [33].

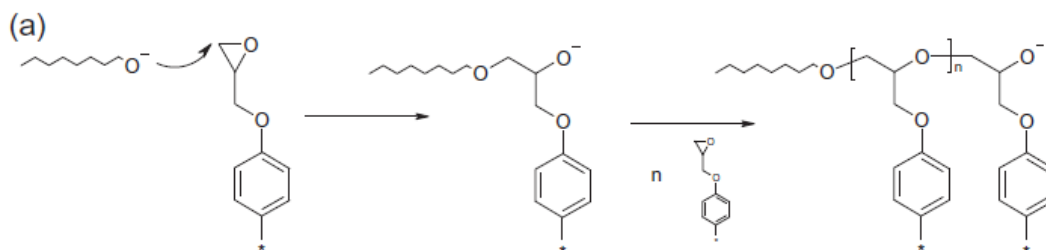
Para modelar el curado del BADGE $n=0$, en este trabajo utilizaremos el método descrito por Miller y Macosko [36-37]. Se basa en la generación de cadenas primarias o "clusters" que más tarde se recombinan aleatoriamente para formar la estructura de la red. En el pasado se han utilizado estos métodos de cadena primaria para estudiar polimerizaciones relativamente simples [38-39], pero pueden ser aplicados a los procesos de copolimerización más complejos, que implican los efectos de sustitución, acoplamiento de cadena y escisión de la cadena entre otras características [40-43]. Este método se aplicó recientemente, en combinación con un modelo cinético sencillo, para el estudio del curado de las formulaciones epoxi-anhídrido [44]. El efecto de los donantes de protones sobre la cinética de curado y la polimerización se tiene en cuenta al añadir compuestos mono-hidroxílicos, o por otro lado el aumento de especies hidroxílicas a medida que evoluciona la reacción de curado.

En la bibliografía, se pueden encontrar diferentes mecanismos de iniciación para la polimerización de monómeros epoxi con aminas terciarias [22-23, 28]. Aunque se supone que la iniciación se produce mediante la adición nucleófila de la amina terciaria con el anillo epoxi resultando un zwitterión (Esquema 1a) [20, 22, 28, 33].



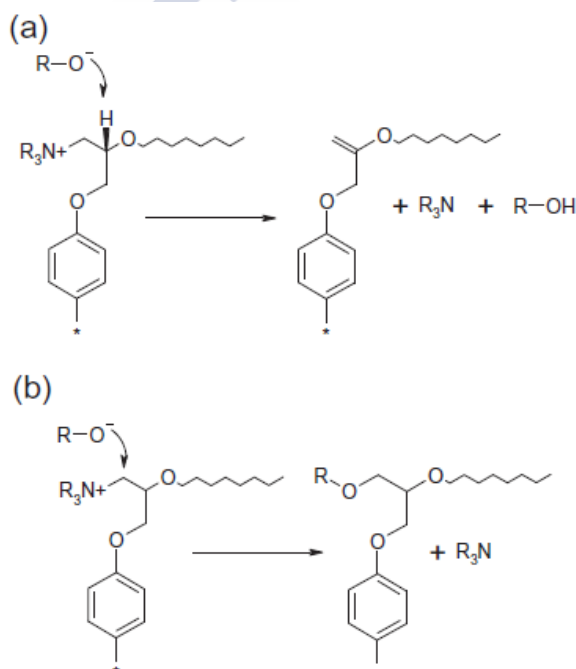
Esquema 1. Mecanismos de iniciación para la homopolimerización de epóxidos con aminas terciarias

Rozenberg [23] mostró otro posible mecanismo que implicaría la participación de un donante de protones, que podría ser un compuesto hidroxílico, que debilitaría la resistencia del anillo oxirano. Este proceso conduciría a la formación de un anión alcóxido procedente del compuesto hidroxílico y a un contra-catión de amonio terciario con un grupo hidroxilo terminal que procede de la adición amina-epoxi (Esquema 1b). Según este mecanismo, los donante inician la propagación en lugar del aducto. Sin embargo, también aparecen publicaciones recientes en que los epóxidos e imidazoles forman aductos [20, 27, 33]. Por lo tanto, el mecanismo de iniciación dependerá del tipo de amina terciaria utilizada para el curado. El mecanismo de propagación, que se muestra en el Esquema 2, consiste en la apertura de anillo de un grupo epoxi por un anión alcóxido.



Esquema 2. Mecanismo Propagación de la homopolimerización de epóxidos con aminas terciarias

Con frecuencia se habla en la bibliografía [22-23, 28, 30, 45] de la regeneración de aminas terciarias. La regeneración puede tener lugar por medio de dos mecanismos diferentes: una β -eliminación basada en la captura de un átomo de hidrógeno por un anión alcóxido (Esquema 3a) y un mecanismo de sustitución (Esquema 3b).

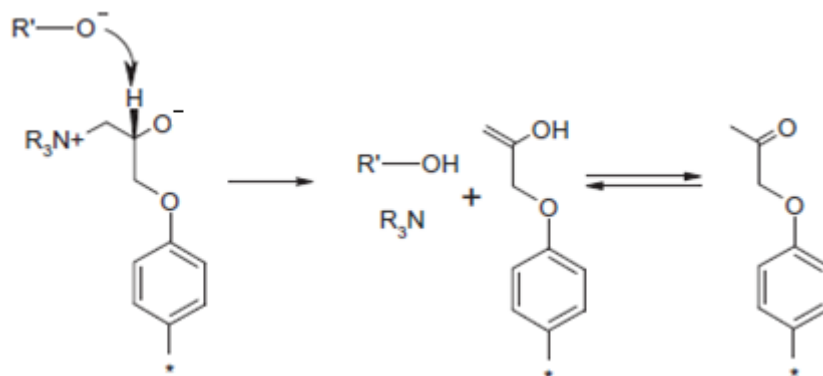


Esquema 3. Mecanismos propuestos para la regeneración de aminas terciarias por (a) la eliminación y (b) sustitución.

Una diferencia importante entre los distintos mecanismos de regeneración de amina terciaria es el efecto que tienen sobre la formación de la estructura durante el curado. Mientras que la eliminación detiene el crecimiento de la cadena primaria, reduciendo así su longitud y el grado de reticulación; la sustitución conduce a uniones entre las cadenas implicando un aumento de su longitud y un incremento en la reticulación. En algunos trabajos las reacciones de regeneración se consideran intramoleculares [28]. Matejka *et al* [24] indicaron que la regeneración podría explicar el bajo peso molecular de los oligómeros obtenidos en la polimerización de la N-metil glicidil anilina con aminas terciarias o amino-alcoholes. También se han obtenido

oligómeros cortos en la polimerización del glicidil éter de fenilo con diferentes aminas terciarias [28].

El mecanismo de eliminación-sustitución es un mecanismo importante de regeneración [22, 45], aunque se encuentra con más frecuencia el de eliminación [28-30, 45]. Aparecen también en la bibliografía la formación de grupos hidroxilo y grupos vinilo durante el curado [28, 30], además de la formación de grupos carbonilo [30, 45]. Recientemente se ha propuesto un mecanismo con la presencia de grupos carbonilo [30]. Si se considera el mecanismo de iniciación propuesto por Rozenberg [23], también pueden tener lugar otros mecanismos más simples (Esquema 4).



Esquema 4. Mecanismo propuesto para la formación de grupos carbonilo.

Sin embargo, dada la baja intensidad de la banda de infrarrojo del carbonilo, este proceso se considera que tendrá lugar en un grado muy pequeño. También se ha propuesto la aparición de reacciones de terminación sin regeneración de la amina terciaria, que conducen a un curado incompleto de las resinas epoxi [28, 30]. Por otro lado, se han propuesto reacciones de transferencia de cadena entre la cadena de propagación alcóxido y compuestos hidroxílicos (Esquema 5), que tendría un efecto significativo en la formación de la red durante el curado [29].



Esquema 5. Cadena de transferencia entre aniones alcóxido y compuestos hidroxilados.

Podemos sintetizar todo lo anterior en los siguientes apartados:

- Iniciación por la formación de zwitteriones sin y con catálisis de grupos hidroxilo.
- Iniciación debida a la formación de un aducto mediante la transferencia hacia compuestos hidroxílicos.
- Propagación por aniones alcóxido presentes en el sistema.
- Transferencia de cadena entre aniones alcóxido y especies hidroxílicas.
- Regeneración por eliminación o sustitución.

2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas

Un experimento dinámico del polímero (BADGE, n=0)/ZnTPyP (Figura 2.1) muestra dos picos exotérmicos a las temperaturas de 170 y 290°C con valores para las entalpías de -262.3 y -20.7 J g⁻¹ respectivamente. Hay mucha diferencia en los valores

obtenidos para las dos señales. El valor correspondiente a la primera señal (a 190°C) está dentro del orden de valores de entalpías de una reacción química [46] mientras que la segunda señal (a 290°C) parece corresponder con un proceso diferente y, probablemente, de naturaleza física [28].

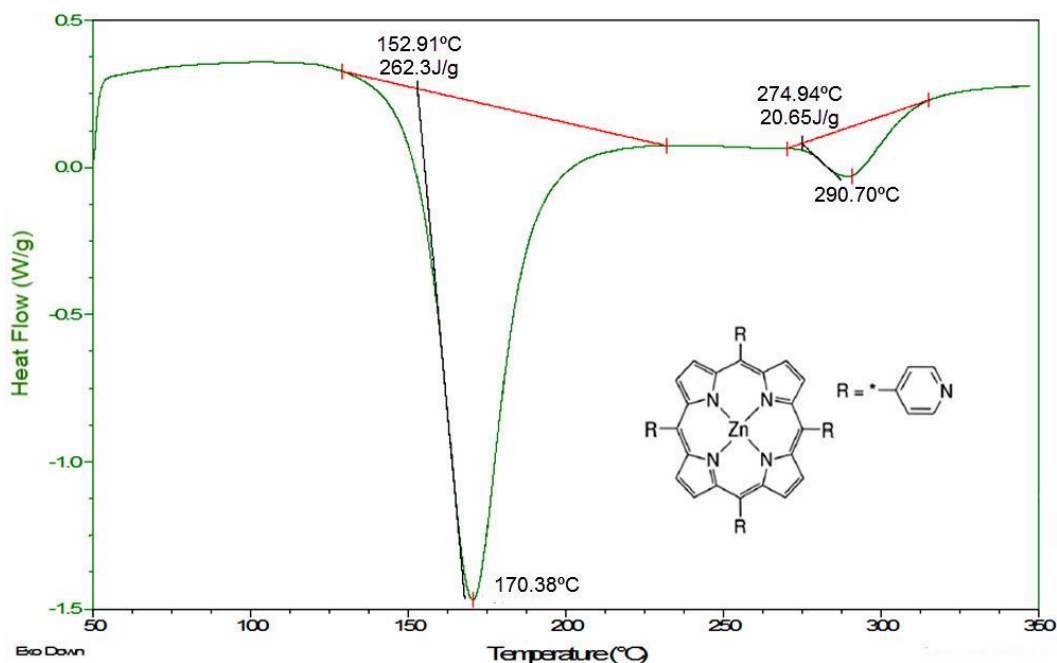


Figura 2.1 Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$)/ZnTPyP en proporción 9:1 molar a una velocidad de calentamiento de 10 °C /min.

La Tabla 2.1 muestra algunos de los resultados obtenidos para la entalpía de reacción del primer pico a diferentes proporciones. Como se puede observar el máximo cambio de entalpía $\Delta H_{T, \text{máx}} = -263.6 \text{ J g}^{-1}$, corresponde a una relación 9: 1. El valor negativo de la entalpía indica que el proceso que tiene lugar es exotérmico. Utilizar composiciones por encima de 9: 1 (mol/mol) conduce a un aumento de la falta de homogeneidad de las mezclas que afectan al peso molecular, que a su vez afecta a las propiedades del material. El conocimiento de este calor de reacción es necesario para los posteriores estudios calorimétricos. Un buen conocimiento de la cinética de curado permite determinar las condiciones adecuadas para la formación estructural del material.

Tabla 2.1 Experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/ agente de curado por el método dinámico

(BADGE, $n=0$)/ZnTPyP	$\Delta H_r \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	$T_g \text{ (}^\circ\text{C)}$
4:1	-206.0	109.7
8:1	-245.7	110.1
9:1	-263.6	102.0
10:1	-241.3	100.9
12:1	-232.3	98.3

La T_g observada es también una función de la estequiometría de la reacción. Diferentes cantidades de ZnTPyP implican diferentes densidades de reticulación: un

contenido de ZnTPyP reducido da lugar a una estructura más lineal (T_g menor), mientras que mayores contenidos de ZnTPyP llevan asociados un aumento de la T_g .

Los fenómenos macroscópicos de la transición vítrea generalmente ocurren en un amplio intervalo de temperaturas, no solo por la distribución de los pesos moleculares y los diferentes tamaños de cadena, sino que también a causa de las distribuciones de grupos funcionales sin reaccionar, así como monómeros que tienden a quedarse atrapados en la red rígida que se va formando. La Figura 2.2 muestra el efecto de la velocidad de curado sobre la T_g para el sistema BADGE n=0/ZnTPyP (9:1). La T_g que tiene un valor más bajo (102°C) muestra una transición térmica mayor (Figura 2.2.a), mientras la de T_g más elevada (124°C) tiene una transición menor (Figura 2.2.b). Todas las transiciones vítreas se obtuvieron a una velocidad de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. La naturaleza de la estructura final de la red depende fuertemente de la historia térmica.

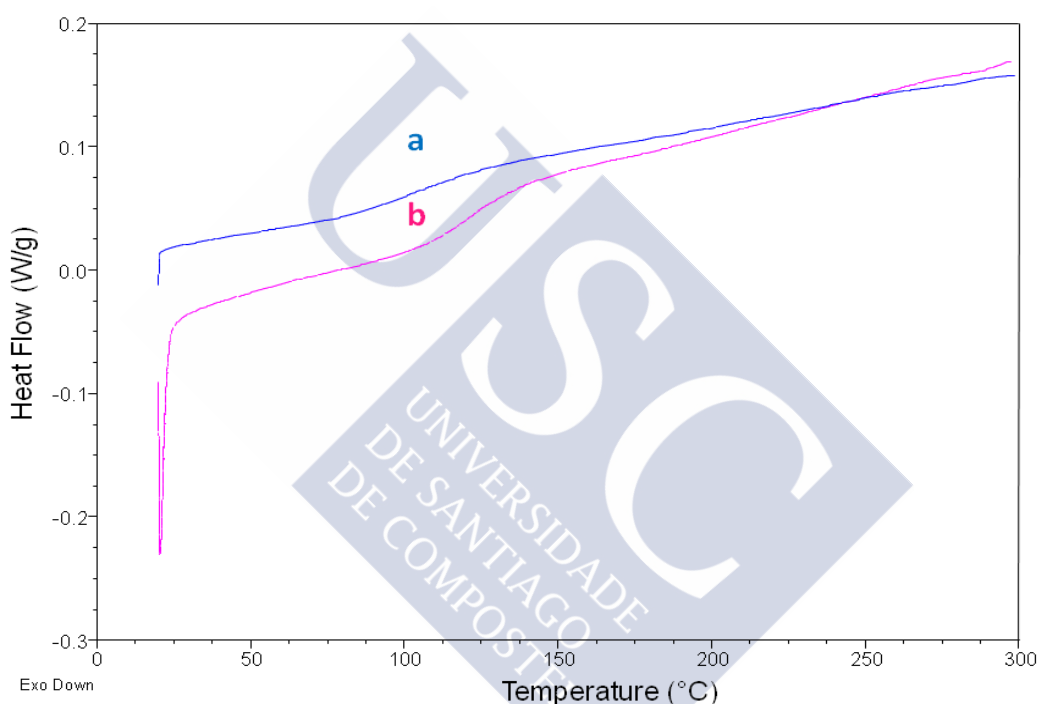


Figura 2.2 Región de transición vítrea (T_g), para el BADGE n=0/ZnTPyP (en proporción 9:1 molar, en atmósfera de nitrógeno). Velocidad de reacción ($^\circ\text{C min}^{-1}$): (a) 1; y (b) 10

Los valores obtenidos de T_g para este sistema caen dentro del intervalo de curado con diaminas [28, 47].

Para hacer un estudio pormenorizado de las dos señales que se obtuvieron en el experimento dinámico (Figura 2.1), hemos analizado los termogramas de los dos componentes de la mezcla por separado. En la Figura 2.3 se puede ver que el BADGE n=0 comienza a descomponerse en torno a 300°C . Esta señal no se corresponde a ninguna de las señales obtenidas en el termograma de la mezcla.

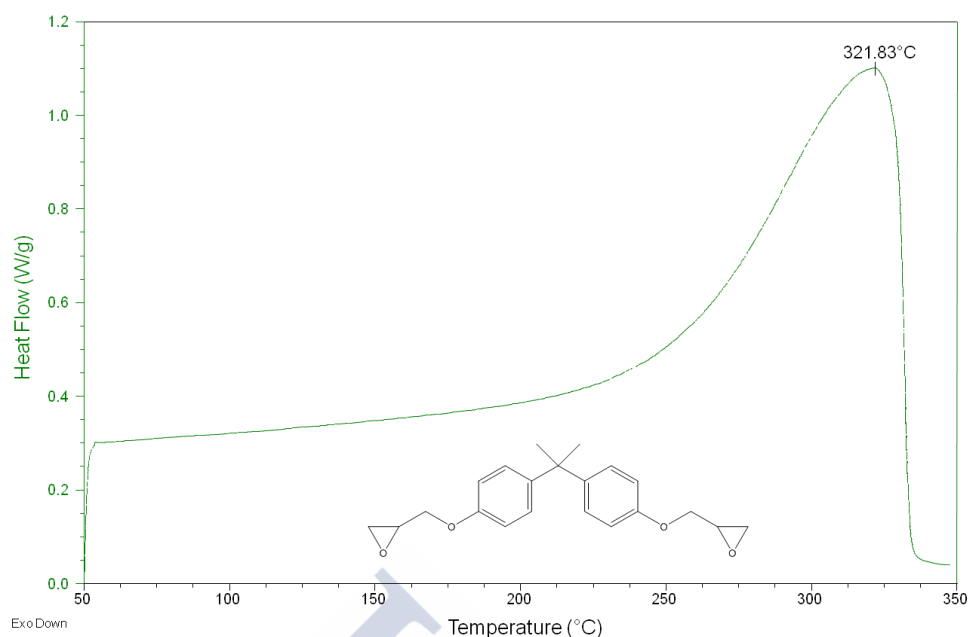


Figura 2.3 Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$) comercial.

También se ha realizado un barrido calorimétrico de la ZnTPyP (Figura 2.4), en el que se observa una señal exotérmica a una temperatura de 245°C muy próxima a la segunda señal del termograma de la mezcla.

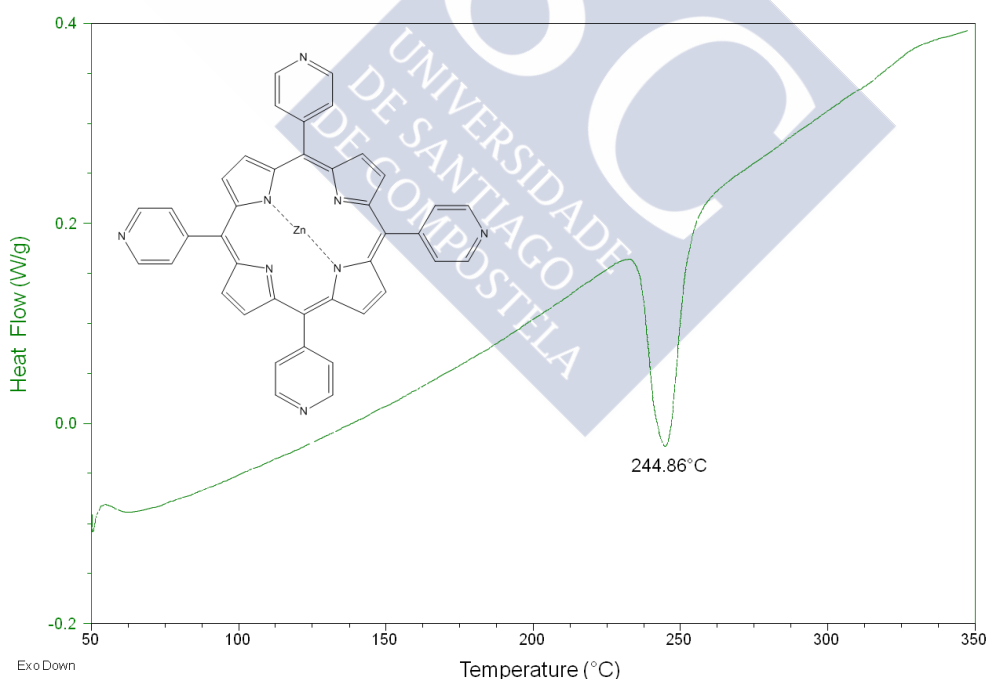


Figura 2.4 Ensayo dinámico para la muestra ZnTPyP comercial.

Dado que las aminas terciarias catalizan la reacción de homopolimerización [19, 22, 25, 28], se realizó otro experimento dinámico. Después de mezclar la resina con piridina (mismo grupo reactivo que el agente de curado utilizado), se obtuvo el termograma que se muestra en la Figura 2.5.

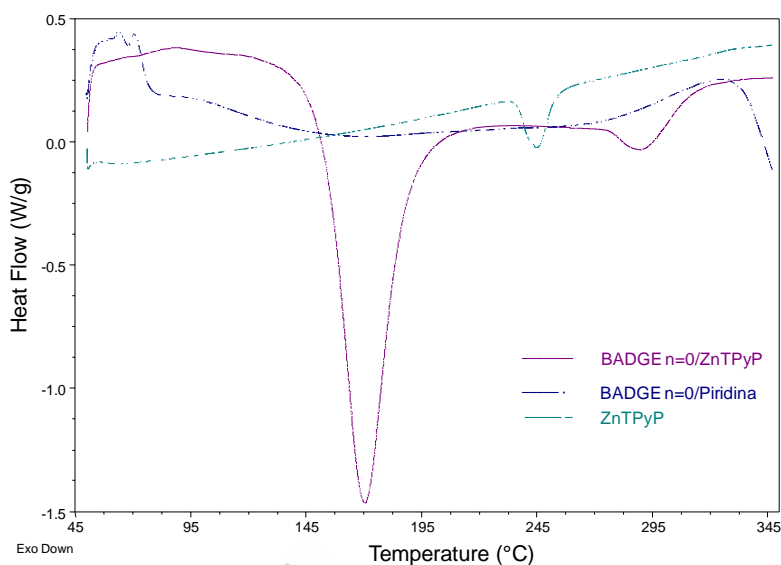
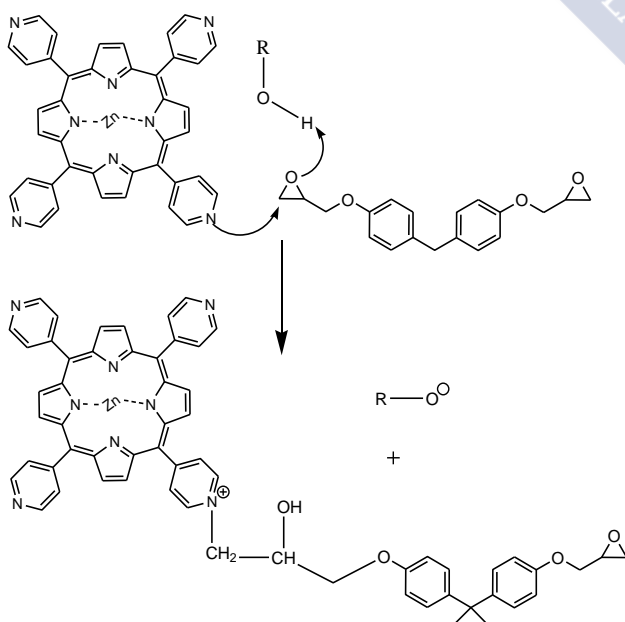


Figura 2.5. Comparación de ensayos dinámicos para la ZnTPyP comercial y los sistemas (BADGE, $n=0$)/ZnTPyP, (BADGE, $n=0$)/Piridina.

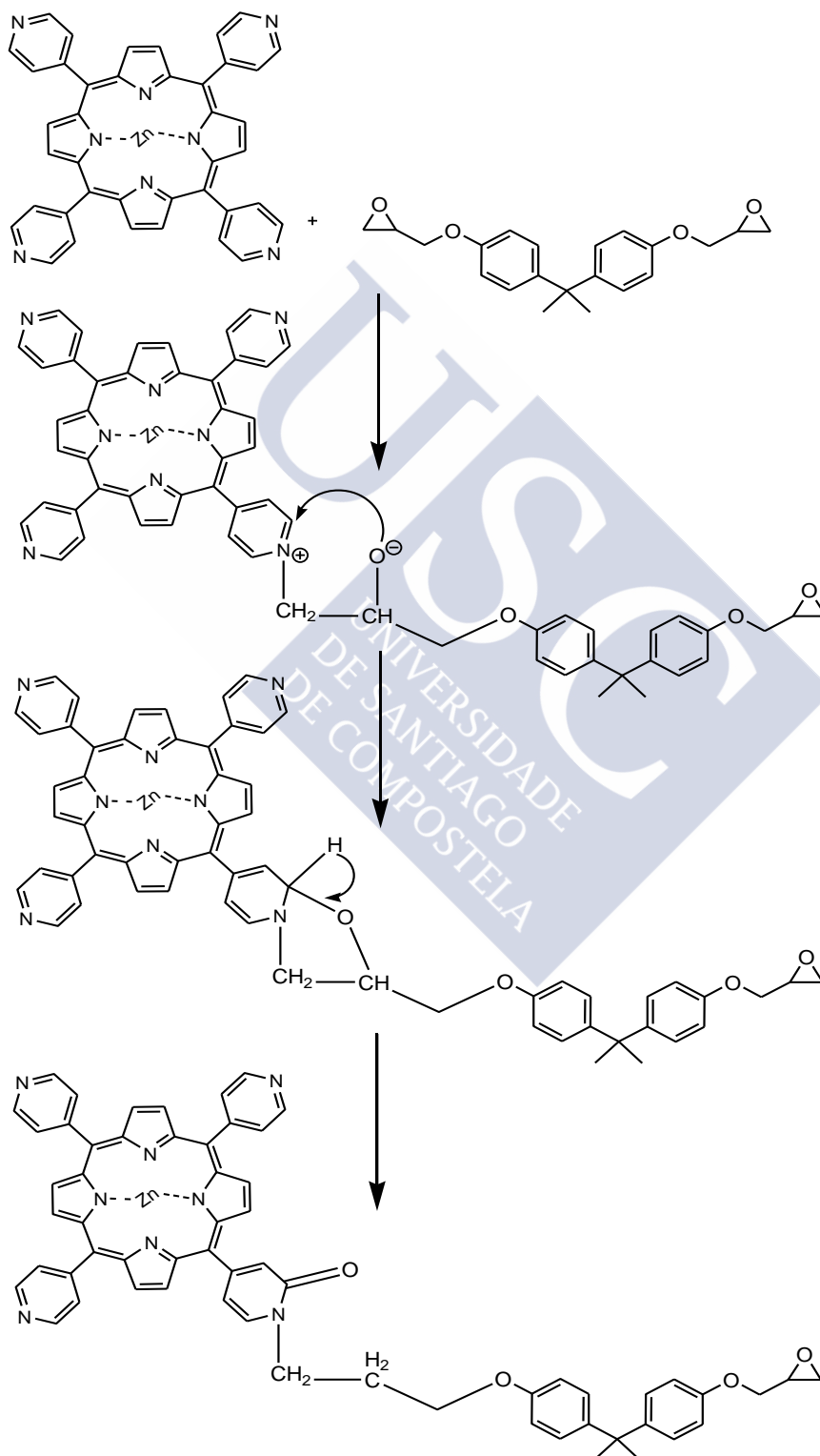
La Figura 2.5 muestra que la segunda señal (290°C) que se produce en el termograma del sistema BADGE $n=0$ /ZnTPyP, podría corresponder al cambio que experimenta la porfirina pura. También se observa una falta de recuperación de la línea base para un intervalo de temperaturas de 190 a 300°C, aproximadamente, que podría ser debida al mecanismo de homopolimerización catalizado por la amina terciaria. En el termograma superpuesto de la resina con la piridina se observa una reacción muy lenta que puede estar asociada a este mecanismo de homopolimerización. A la temperatura de 170°C quedaría la señal más intensa que podría corresponder a un mecanismo de heteropolimerización.

Por lo tanto, los grupos epoxi de la resina BADGE podrían estar involucrados en dos reacciones durante el curado. Al mismo tiempo que los grupos epoxi reaccionan con los anillos de piridina, podría aparecer un mecanismo de homopolimerización de los grupos epoxi, lo que implica la formación de éteres alifáticos (Esquema 6).



Esquema 6. Mecanismos de iniciación propuesto para la homopolimerización del BADGE $n=0$ con ZnTPyP.

Se propone que la homopolimerización de grupos epoxi pudiera ser iniciada por el átomo de nitrógeno de los anillos de piridina (Esquema 7) [48]. Cabe señalar que bajo idénticas condiciones de curado, pero en ausencia de ZnTPyP, la homopolimerización de la resina BADGE es un proceso bastante lento.



Esquema 7. Mecanismo propuesto para la heteropolimerización. Formación de piridona.

En la Figura 2.6 se puede observar que ninguna de las señales obtenidas por DSC se corresponden a un proceso de termodegradación o descomposición térmica.

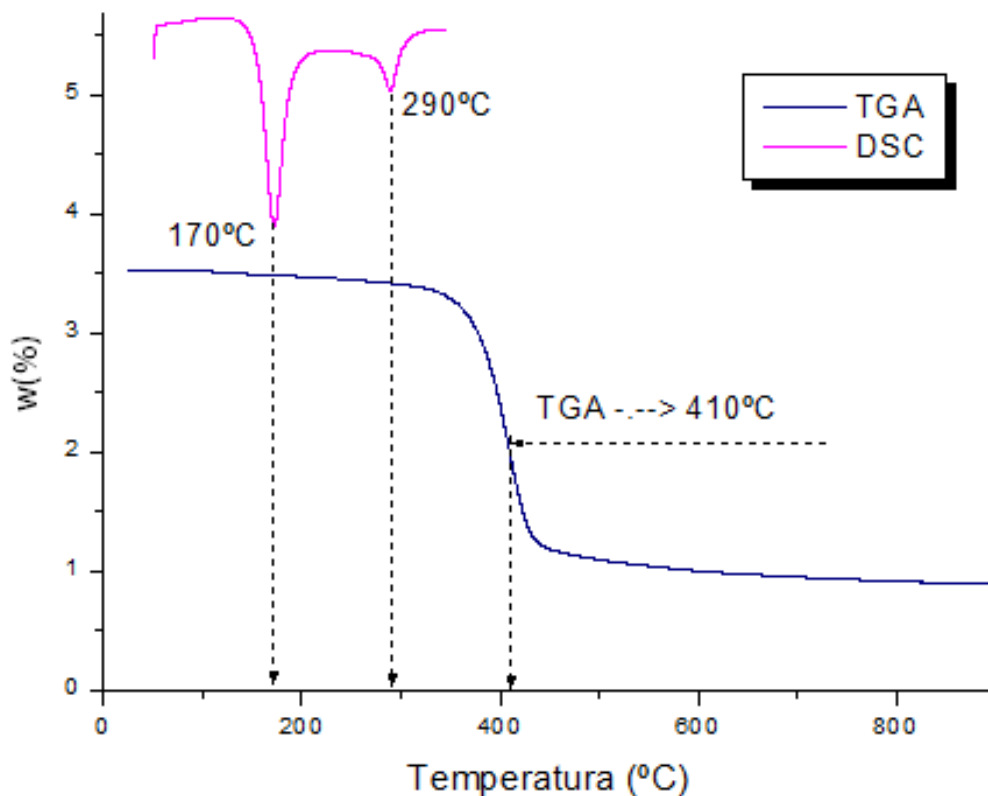


Figura 2.6 Curvas experimentales de TGA y DSC para el sistema BADGE n=0/ZnTPyP.

3. Rayos X y TEM con difracción de electrones

Los valores tan bajos de entalpía (aproximadamente 20.7 Jg^{-1}) encontrados para la segunda señal, nos hicieron suponer que se trataba de algún proceso físico. Para confirmar o no esta hipótesis realizamos un estudio mediante la técnica de difracción de polvo cristalino. De esta manera podremos caracterizar las muestras de sólidos y comprobar si hay diferencias estructurales. La Figura 3.1 muestra los difractogramas obtenidos de las dos muestras analizadas junto con el blanco del soporte. La muestra nombrada como "Zinc 170" se corresponde con la resina epoxi modificada con la ZnTPyP a una temperatura de 170°C, mientras que, la muestra "Zinc 290" se corresponde al mismo sistema curado a una temperatura de 290°C. Aunque las muestras difractan muy débilmente (tamaño de cristales pequeños), la intensidad permite realizar una búsqueda de patrones cristalinos con los que interpretar los picos que aparecen. Hay que tener en cuenta que, si partiéramos de mejores difractogramas, las búsquedas tendrían un resultado más claro. También hay que destacar que, si aumentamos el tiempo de acumulación por paso, mejoraríamos la calidad de los difractogramas.

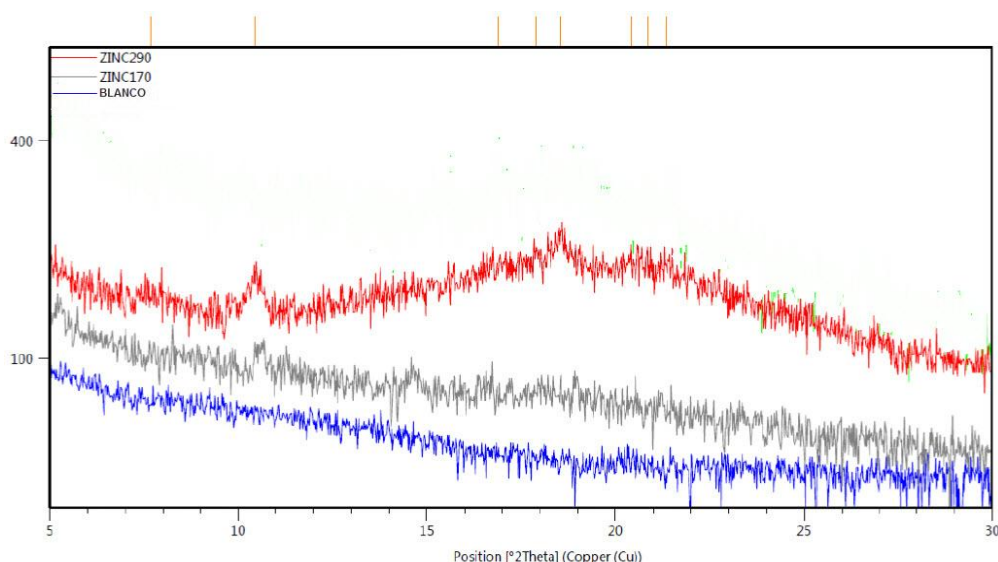


Figura 3.1. Difractogramas obtenidos de las dos muestras analizadas junto con el blanco del soporte. La muestra¹ nombrada como "Zinc 170" se corresponde con la resina epoxi modificada con la ZnTPyP a una temperatura de 170°C, mientras que, la muestra "Zinc 290" se corresponde al mismo sistema curado a una temperatura de 290°C.

3.1. Análisis estructural de la muestra "Zinc170"

En la Figura 3.2 se puede ver el difractograma experimental (en gris), destacando los valores de las posiciones de los picos (en la parte superior de la gráfica) junto con el difractograma obtenido del ajuste (en azul). En la parte inferior se muestra el residuo obtenido al eliminar los dos difractogramas mencionados. En la gráfica también se incluyen los picos de la fase cristalina encontrada (barras en azul). Las características cristalográficas de este patrón se pueden consultar en la Tabla 1.

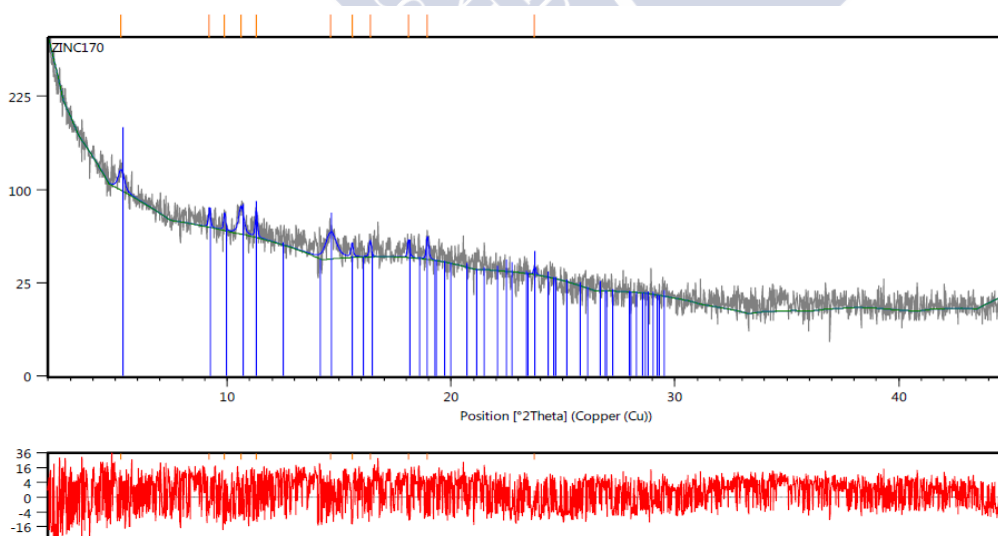


Figura 3.2 Difractograma de la muestra Zinc 170.

¹ La muestra "Zinc170" pudo ser pulverizada para una buena colocación en el porta del difractómetro, pero la muestra "Zinc290" resultó ser muy dura y casi plástica a la hora del pulverizado, por lo que la colocación y el pulverizado de la misma fue más costoso. Esto podría provocar que los picos que aparecen pudieran estar algo desplazados.

La búsqueda se dirigió con los valores de posición e intensidad relativa de los picos experimentales, llegando a la coincidencia que se muestra en la Figura 3.3.

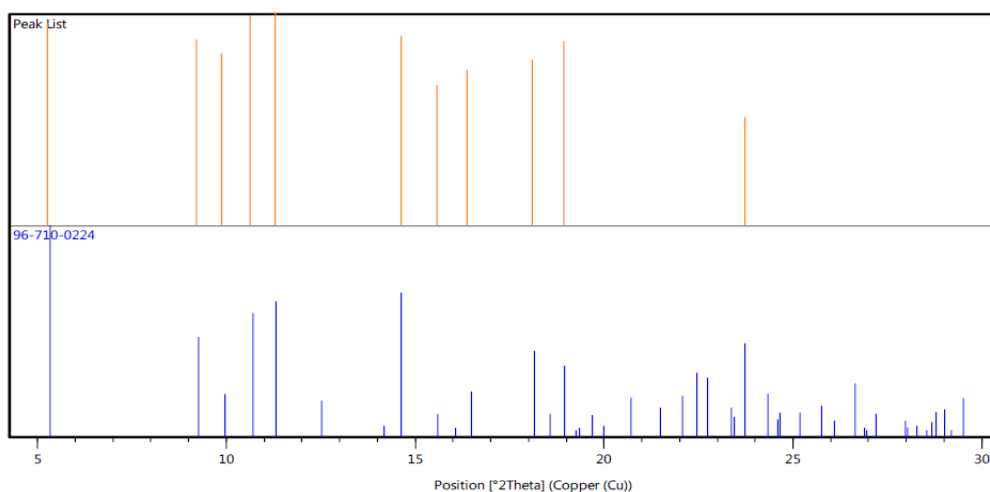


Figura 3.3 Coincidencias con los picos experimentales. Código de colores :en naranja se muestran las señales experimentales y en azul los valores encontrados en las bases de datos.

Tabla 3.1 Características cristalográficas del patrón de Zinc 170.

Celda	Estructura cristalina	Grupo espacial
a 33.05800 - b 33.05800 - c 9.33000	Hexagonal	R -3

A partir de la del difracción del cristal cristalográficas, se puede obtener la estructura del compuesto de coordinación de la ZnTPyP, el cual se muestra en la Figura 3.4 [49].

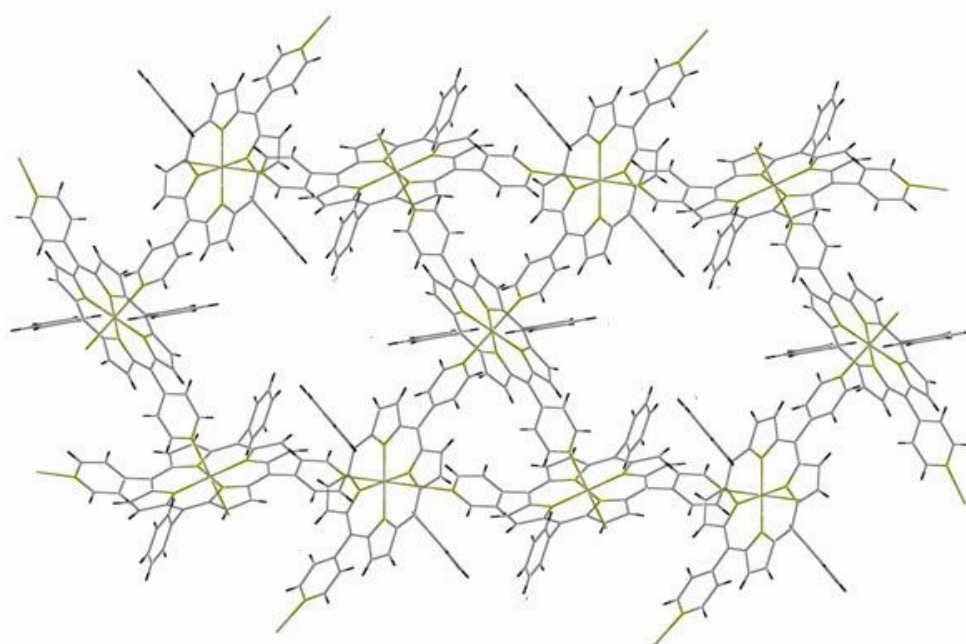


Figura 3.4 Esquema de conectividad supramolecular del polímero de coordinación 3D de ZnTPyP [49-51].

Como se puede observar en la Figura 3.4, el monómero de ZnTPyP conduce a la formación de una red hexagonal tridimensional, que resulta de la interconexión de los monómeros a través de la unión entre los átomos de zinc con los nitrógenos pertenecientes a las unidades adyacentes de piridina. El núcleo de la porfirina ZnTPyP es plano con apenas deformaciones fuera del plano. El átomo de zinc se encuentra casi en el centro del anillo formado por los cuatro átomos de N pertenecientes a las unidades pirrólicas. Las distancias para los enlaces Zn–N son aproximadamente de 2.06 Å y los ángulos formados por N–Zn–N van desde 89° a 90° (para la conformación *cis*) y 180° (para la *trans*). La esfera de coordinación alrededor del zinc se compone de 6 átomos de nitrógeno con dos piridinas en posiciones apicales, siendo el valor de la distancia Zn–N de aproximadamente 2.35 Å. en definitiva, la geometría alrededor del centro de metal es un octaedro distorsionado. De hecho, las dos piridinas apicales no son perpendiculares al plano medio (24 átomos) de la porfirina sino que están inclinados aproximadamente 69.9°. La red hexagonal 3-D se genera como resultado de esta deformación [49].

Con esto se demuestra que en el sistema epoxi modificado con la ZnTPyP a temperaturas bajas presenta todavía cristales mayores de 100 nm, que difractan en todas las direcciones por igual. La microscopia electrónica de transmisión (TEM) con difracción de electrones nos permite conocer cuál de las diferentes partes de la muestra tiene estructura cristalina (Figura 3.5).

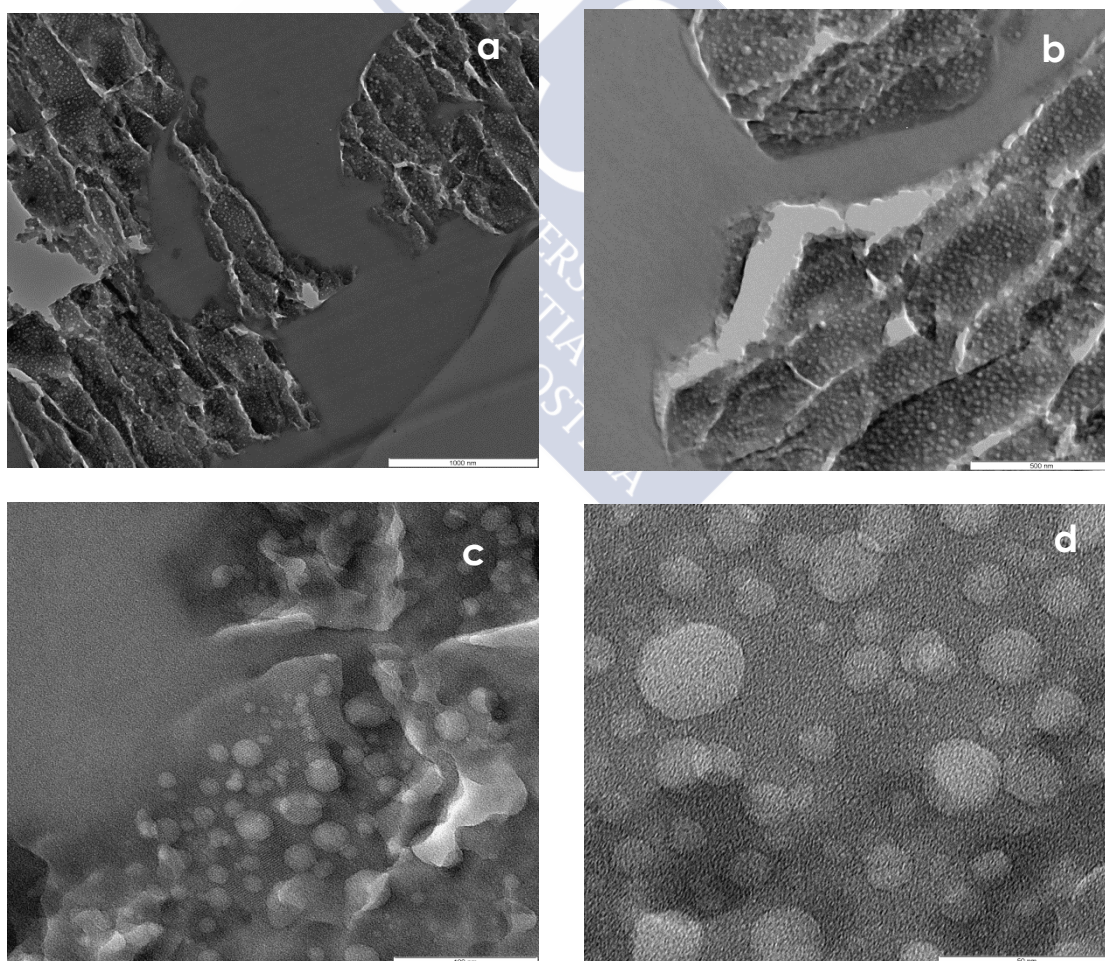


Figura 3.5 Imágenes TEM + difracción de electrones: *a)* 1000 nm *b)* 500 nm *c)* 100 nm y *d)* 50nm

En este experimento se puede ver una difracción muy fuerte cuyo patrón se corresponde con la estructura de los cristales. Dicho patrón de difracción² se puede apreciar dentro de las franjas de los cristales (Figura 3.6), tanto en las zonas con una alta densidad electrónica como en las de menor densidad. Sin embargo, no ocurre así en la resina (zonas grises uniformes en la figura).

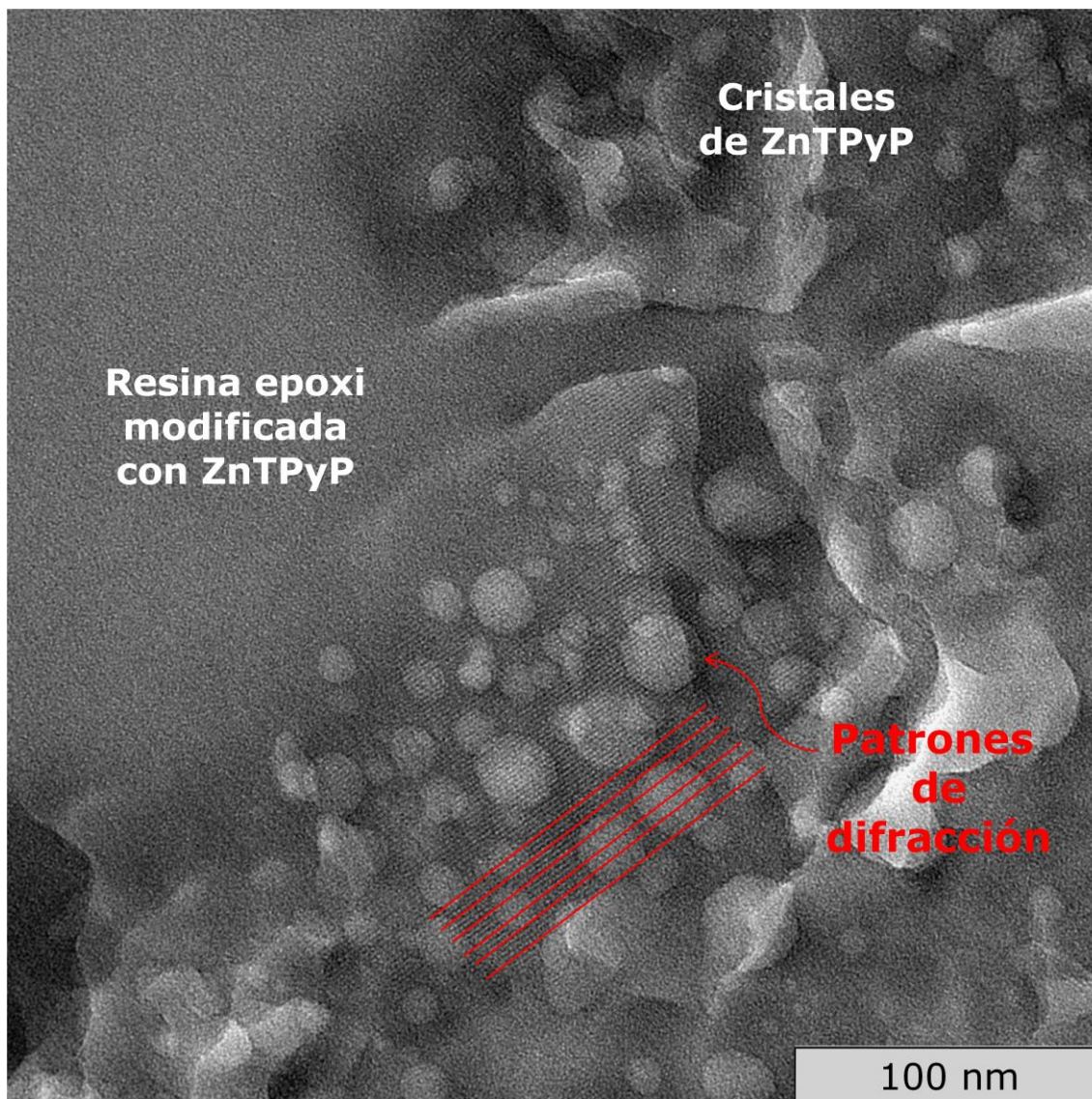


Figura 3.6 Patrones de difracción de los cristales dentro de la resina.

En la Figura 3.7 se compara la estructura cristalina obtenida por rayos x con una imagen TEM de la muestra Zinc170. Como referencia se muestra la estructura cristalina vista a lo largo del eje c de la celda unidad. Se muestran ocho celdas unitarias. Las funciones piridilo, que describen las paredes de los canales, apuntan alternativamente hacia arriba y hacia abajo de los mismos. Colores: gris C, N azul, Zn rosa, H blanco.

² Lo que indica difracción son las líneas paralelas de las imágenes

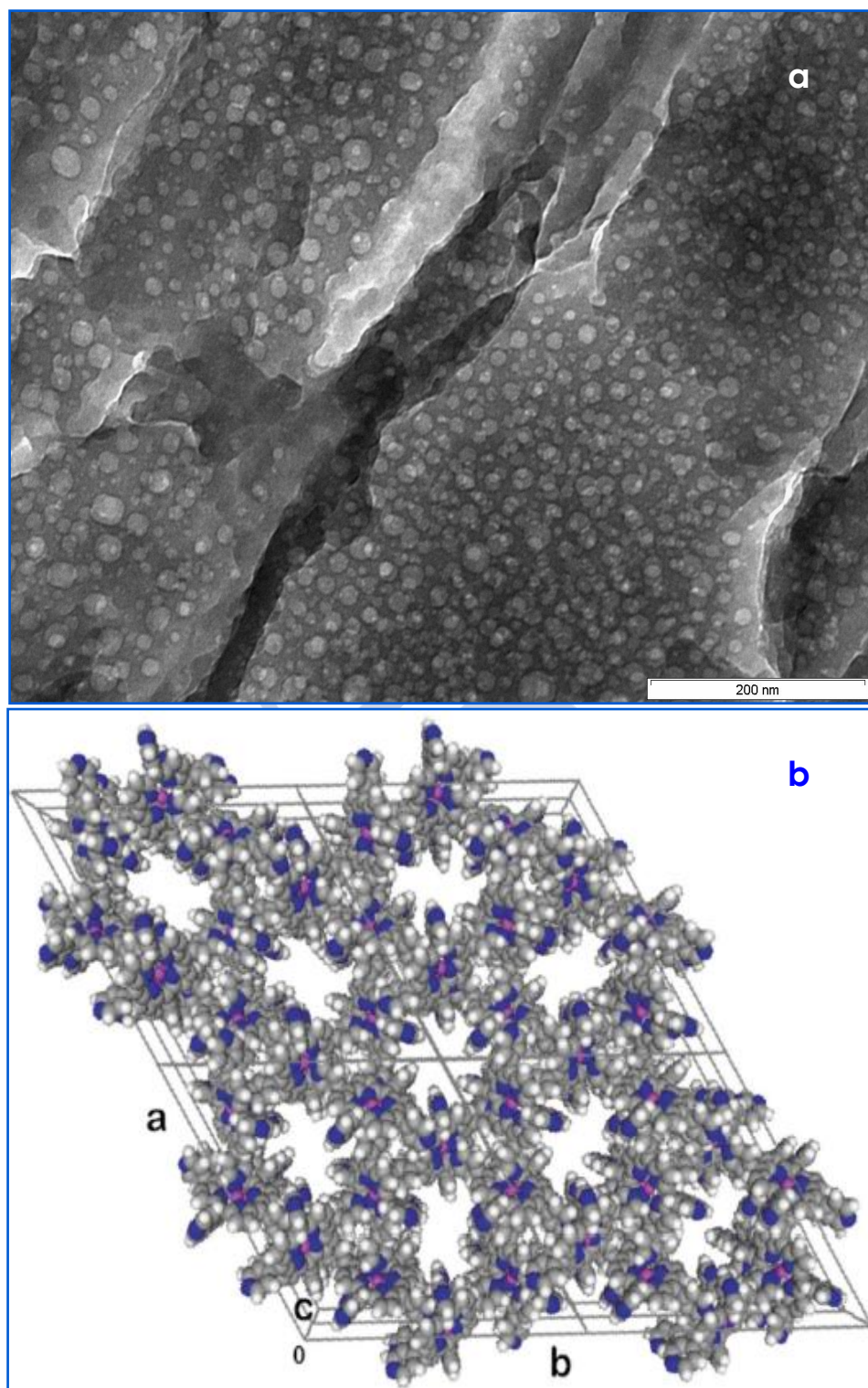


Figura 3.7 a) Imagen TEM a 200 nm de la muestra Zinc170 y b) Ilustración de la estructura cristalina tomada de la referencia [50].

También podemos concluir que el ión Zn^{2+} es un catión particularmente apropiado para construir polímeros de coordinación. De hecho, la naturaleza esférica (configuración d10) del catión Zn^{2+} ofrece mucha variedad en términos de entorno y de geometría de coordinación, así como su facilidad para cambiar de número de coordinación. Este último aspecto es de particular importancia para el proceso de auto-ensamblaje ya que permite que el ion metálico y los ligandos se reorganicen

durante el proceso de formación y por lo tanto se generan estructuras de red altamente ordenadas [52].

Otra característica interesante asociada al uso de un núcleo de porfirina y al catión Zn^{2+} está relacionada con el hecho de que tal combinación conduce a un monómero neutral, evitando así la presencia de contraiones. De hecho, cuando se requieren aniones, podrían desempeñar un papel importante a través de su coordinación con el centro metálico y por lo tanto modificar la conectividad de la red [53].

3.2. Análisis estructural de la muestra “Zinc290”.

En la Figura 3.8 se muestra: el difractograma experimental (en rojo), destacando los valores de las posiciones de los picos (en la parte superior de la gráfica) junto con el difractograma obtenido del ajuste (en azul). En la parte inferior se muestra el residuo obtenido al eliminar los dos difractogramas mencionados. En la gráfica también se incluyen los picos de la fase cristalina encontrada (barras en verde).

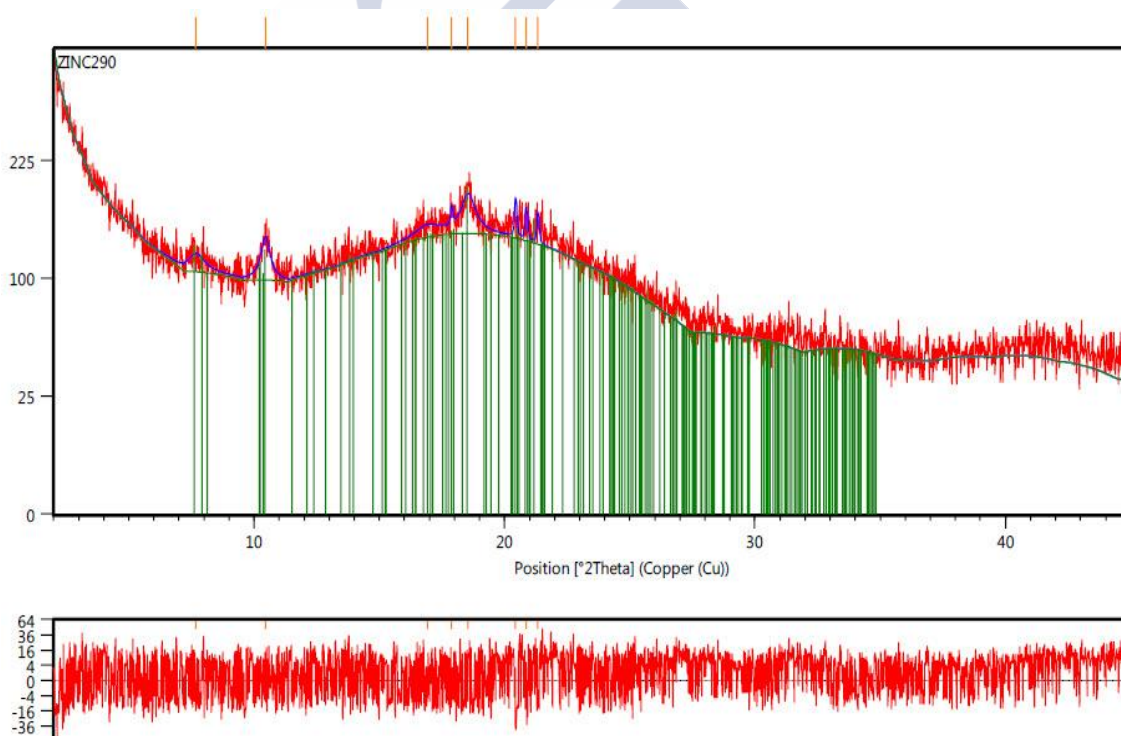


Figura 3.8 Difractograma de la muestra Zinc 290.

La búsqueda se dirigió con los valores de posición e intensidad relativa de los picos experimentales, llegando a las coincidencias que se muestra en la Figura 3.9.

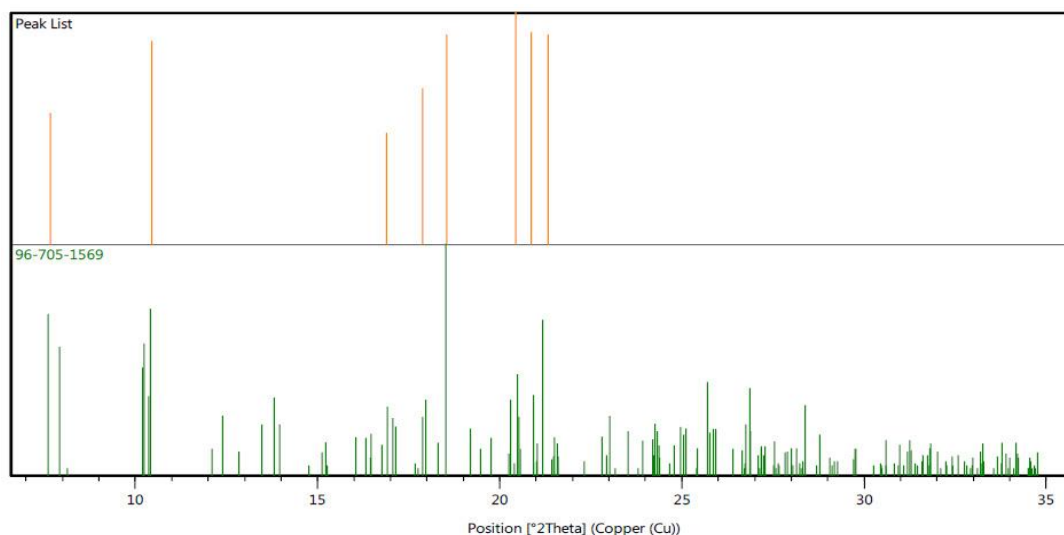


Figura 3.9 Coincidencias con los picos experimentales. Código de color : naranja para las señales experimentales, verde para los valores encontrados en la base de datos.

Las características cristalográficas de este patrón se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Características cristalográficas del patrón de Zinc 290.

Celda	Estructura cristalina	Grupo espacial
a 11.34900 -b13.76600 c 22.09700 beta 100.78600	Monoclínica	P 21/c

Estas características también se refieren a la estructura de un compuesto de coordinación de la ZnTPyP pero con estructura diferente a la de la muestra anterior como se puede comprobar en la Figura 3.10.

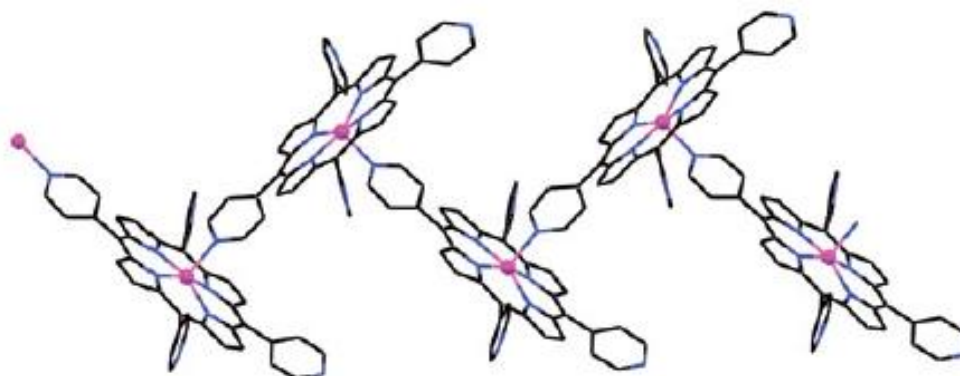


Figura 3.10 Ilustración del modo de coordinación de cadena 1-D a través de 2 enlaces por molécula de porfirina, ya observado por otros autores [51, 54-55].

Las coincidencias señaladas en las figuras anteriores sugiere que al incrementar la temperatura hasta 290°C se genera una red de coordinación de tipo zigzag. El catión Zn^{2+} se encuentra dentro del núcleo de la porfirina y adopta una geometría piramidal cuadrada distorsionada. Esta estructura 1-D se forma por medio de puentes entre las unidades consecutivas de porfirina a través de los enlaces entre el Zinc y los

átomos de nitrógeno de las piridinas. El átomo de Zn se encuentra dentro del anillo de porfirina con una distancia promedio entre Zn-N de aproximadamente 2.07 Å. El quinto sitio de coordinación alrededor del metal está ocupado por el átomo de nitrógeno de la piridina que pertenece a la unidad consecutiva, con una distancia entre Zn-N de 2.15 Å. Esta unidad de la piridina es casi perpendicular al plano medio de la porfirina. La porfirina permanece casi plana. El centro de Zn se encuentra a 0.33 Å del plano medio de la porfirina (24 átomos) hacia el átomo de nitrógeno del grupo piridina del monómero siguiente. Sólo una de las piridinas está implicada en la coordinación con el centro de Zinc (Figura 3.11. b). Todas las piridinas conectadas a las posiciones meso están inclinadas con respecto al plano medio de la porfirina. Para la piridina coordinada con el centro de Zinc el ángulo de inclinación es 61°. El ángulo entre el núcleo de porfirina y el anillo de piridina coordinada con el centro metálico es de aproximadamente 89° [53].

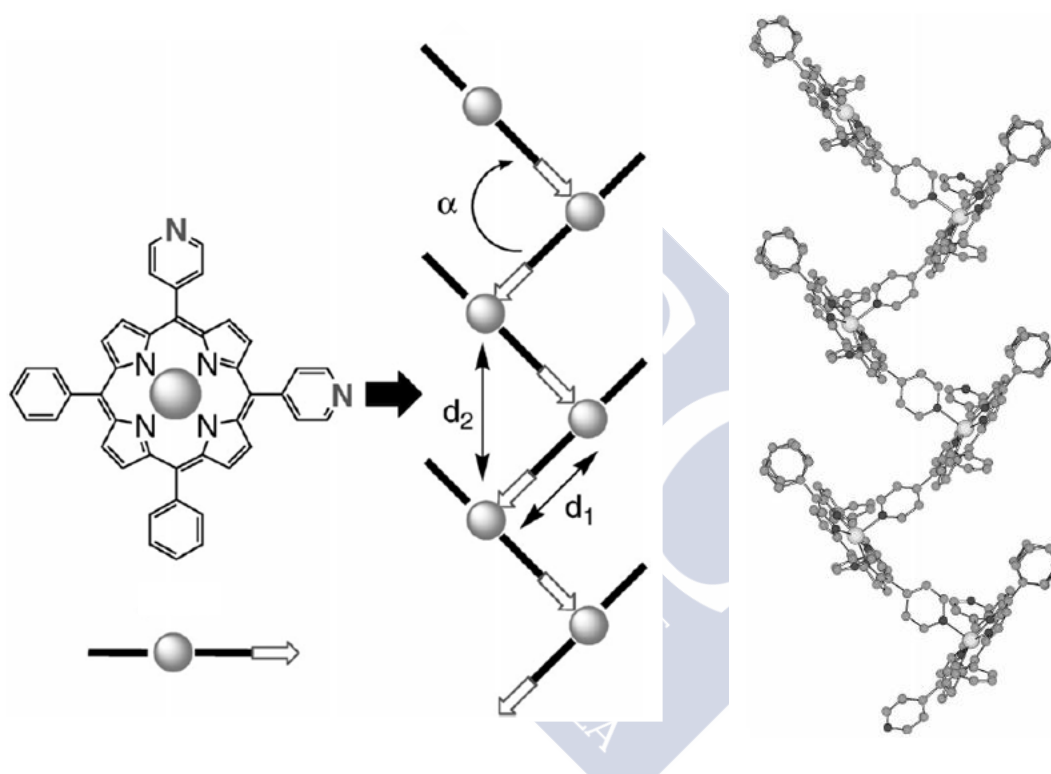


Figura 3.11 a) Representación esquemática de la red 1-D generada por el monómero de Zinc. b) Una parte de la estructura de rayos X a lo largo del eje b muestran la formación de esa red de coordinación en zigzag tipo 1-D [53].

En la Figura 3.11. a) se puede ver la representación esquemática de la red 1-D generada por el monómero de Zinc. En ella la flecha abierta representa el par solitario del nitrógeno de la piridina. Dado que sólo un grupo piridina está involucrado en la formación de la red, el par solitario del nitrógeno conectado al átomo de Zn se representa con una flecha abierta.

Estos hechos demuestran que en el sistema epoxi modificado con la ZnTPyP a temperaturas altas tenemos todavía algunos cristales, y que estos muestran una estructura totalmente diferente a los de la muestra "Zinc 170". La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite confirmarlo (Figura 3.12).

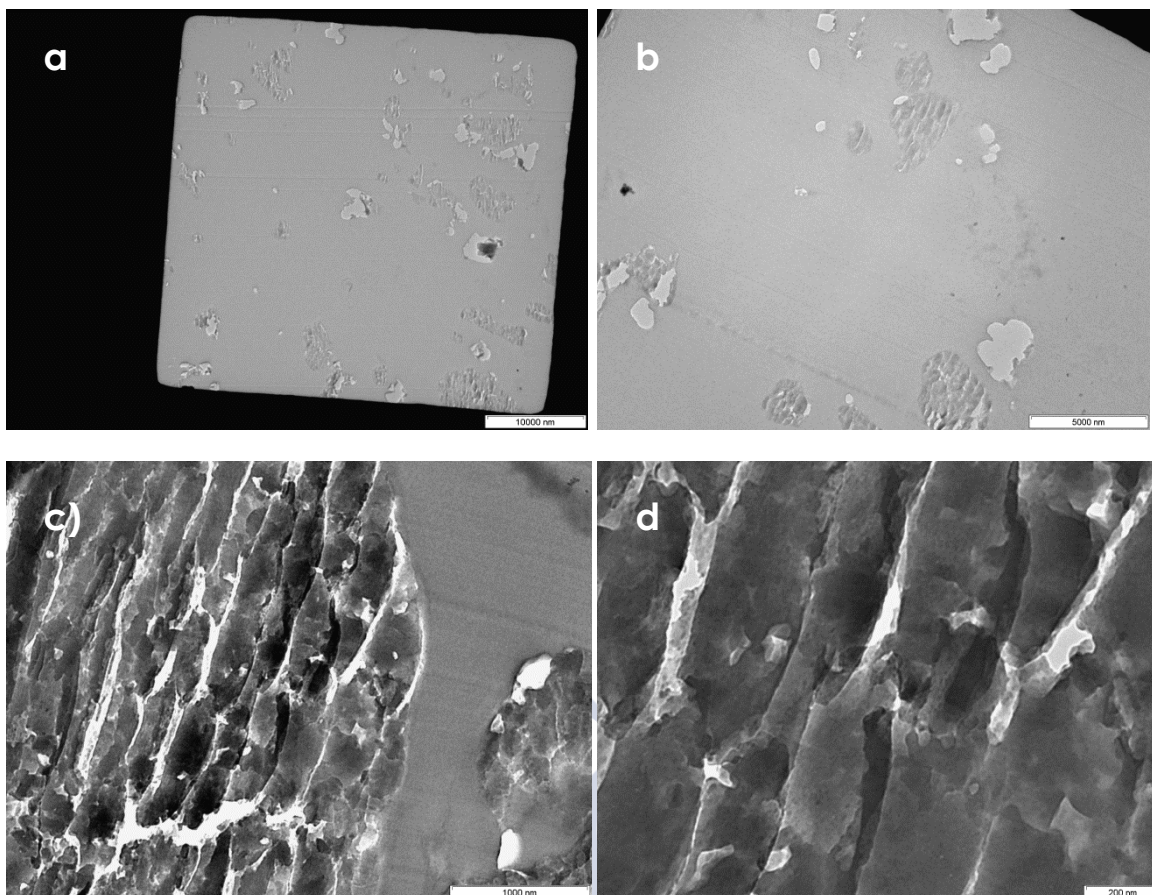
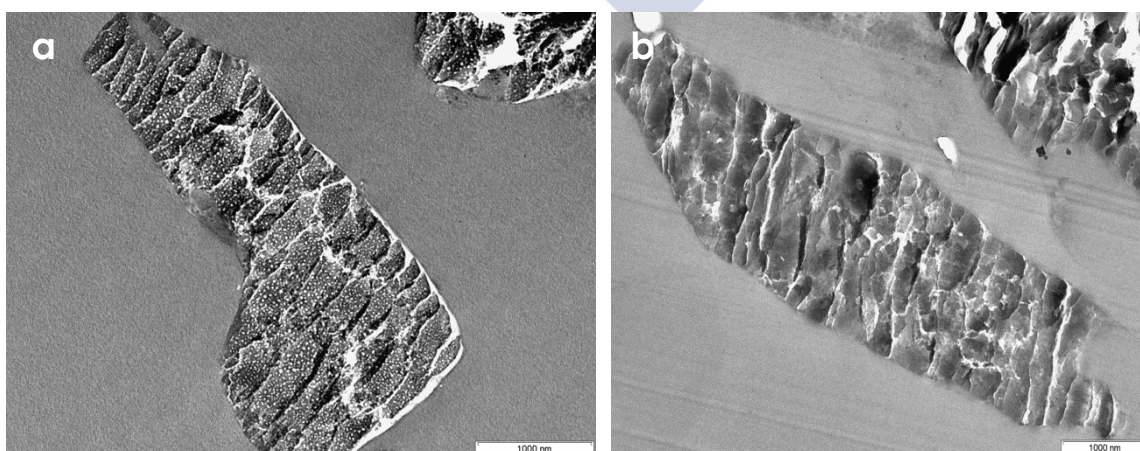


Figura 3.12 Imágenes TEM: *a)* 10000 nm *b)* 5000 nm *c)* 1000 nm y *d)* 200nm

En la muestra "Zinc290" no se observan los panales o celdillas hexagonales que sí se apreciaban en las imágenes TEM de la muestra "Zinc170". Por lo tanto, durante el proceso de calentamiento se produce una transición de fases entre distintas estructuras cristalinas, transformándose la red hexagonal tridimensional en una cadena en zigzag 1-D. La variación de entalpía del orden de -20.7 J g^{-1} , determinada en los experimentos de DSC es, probablemente, debida a esta transición. La Figura 3.13 permite apreciar ese cambio estructural que se produjo con la temperatura.



Muestra "Zinc170"

Muestra "Zinc290"

Figura 3.13 Comparación entre ambas muestras: imágenes TEM a 10000 nm para la muestra *a)* "Zinc170" y *b)* "Zinc 290"

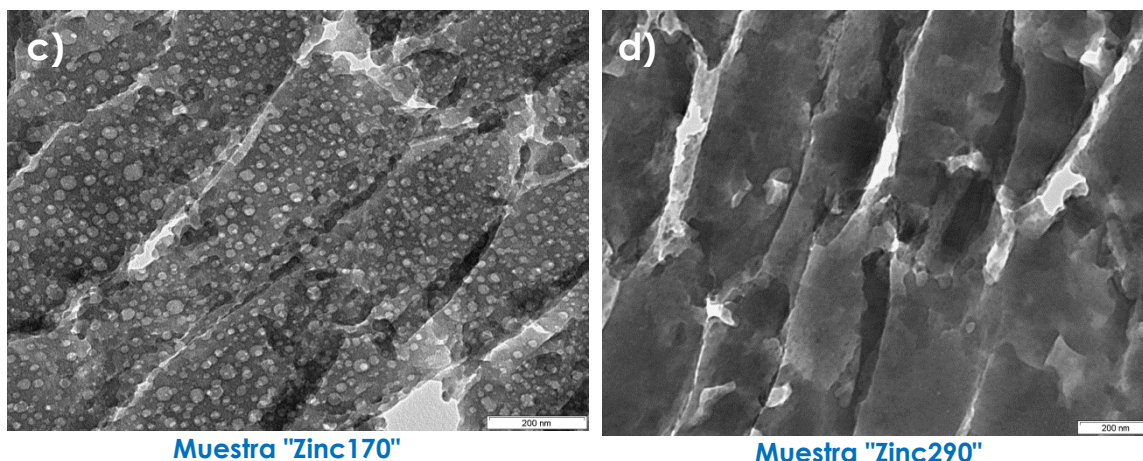


Figura 3.13 Comparación entre ambas muestras: imágenes TEM a 200 nm para la muestra c) "Zinc170" y d) "Zinc290"

La formación de estas arquitecturas es el resultado de la capacidad del centro de zinc, localizado dentro del anillo de porfirina, para aumentar su número de coordinación de 4 a 5 (geometría piramidal cuadrada)[54] o en unos pocos casos de 4 a 6, (geometría octaédrica) [54, 56] a través de la coordinación de una o dos piridinas respectivamente.

4. Caracterización del sistema epoxi modificado con ZnTPyP mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido.

4.1. Espectros de RMN- ^1H

En este apartado se analizarán los espectros de ^1H RMN de los productos de partida y de la resina curada:

- **ZnTPyP**

El espectro de ^1H RMN del ZnTPyP (Figura 4.1.) presenta todas las señales esperadas para un compuesto meso sustituido simétrico. Al tratarse de RMN de sólidos, las señales de los protones β pirrólicos, que en RMN de líquidos deberían experimentar un desapantallamiento con un desplazamiento químico a valores de bajo campo (entre 7 y 10 ppm), salen en torno a 0 ppm. La razón es que la presencia del sistema π de conjugación proporciona a la porfirina una fuerte corriente de anillo. Esta corriente causa importantes efectos anisótropos de apantallamiento en los protones que interactúan con los electrones π en el plano del anillo aromático. Como consecuencia, la señal de los protones pirrólicos β se mueve a frecuencias más altas, dándonos más información acerca de la estructura molecular del sólido. Las señales para los 8 protones de los cuatro grupos piridilo en las posiciones meta se asignan en 8.18 ppm mientras que los otros 8 protones piridilo en las posiciones orto salen a 6.05 ppm. La señal a 4.04 ppm corresponde al agua.

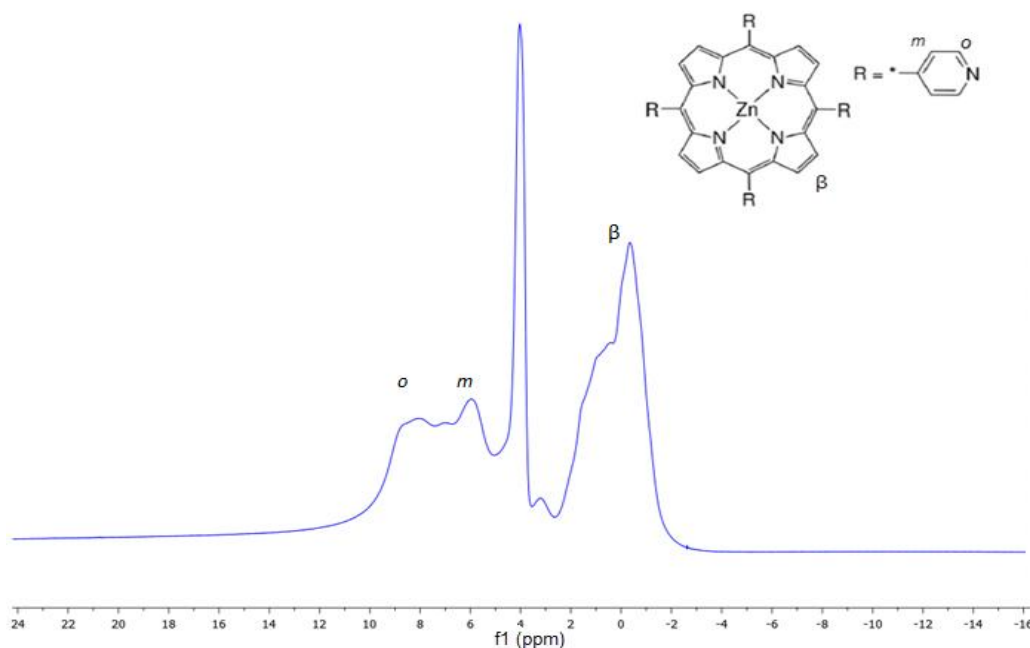


Figura 4.1 Espectro de RMN MAS de ^1H de la ZnTPyP

En disolución los protones β deberían ser equivalentes [57], pero como la muestra es sólida pueden ser no equivalentes en función de la conformación adoptada. Si la estructura sólida genera un entorno diferente para algunos de los protones β -CH pirrólicos deberían aparecer dos o más señales correspondientes a cada grupo de protones equivalentes. En la Figura 4.2 se pueden ver los dos diferentes entornos para los protones β pirrólicos.

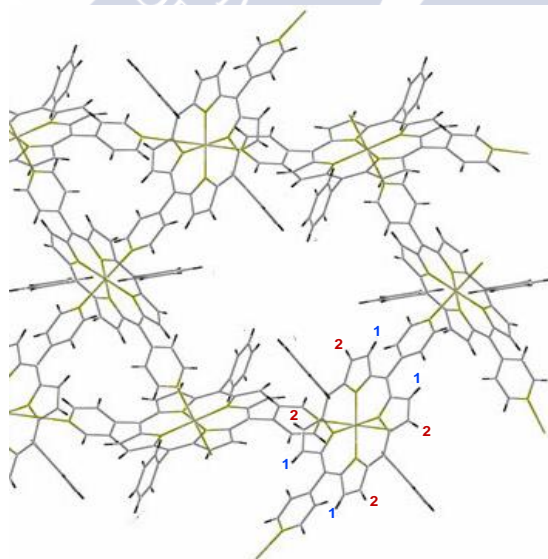


Figura 4.2 Estructura cristalina del ZnTPyP en la que se pueden ver los dos diferentes entornos para los protones β pirrólicos [49].

Para poder distinguir esas señales, se realizó otro experimento (^1H Echo MAS) que mediante un filtro de relajación permite aumentar la resolución en el caso de que las señales estén a desplazamientos parecidos. Sin embargo, este espectro no sería cuantitativo (Figura 4.3).

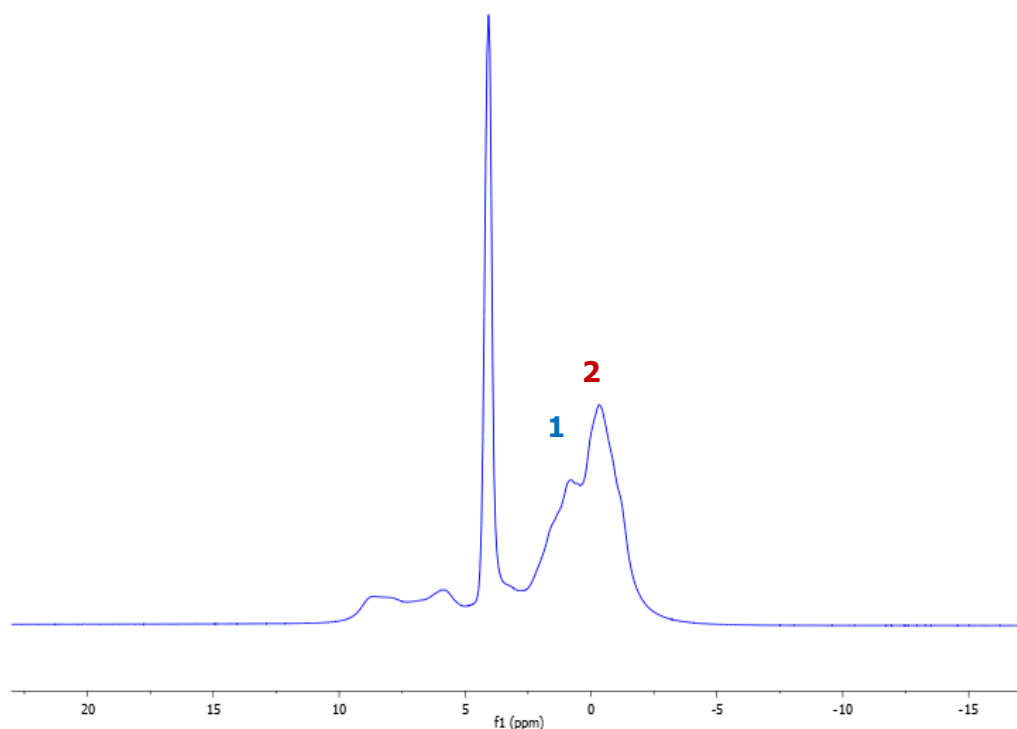


Figura 4.3. Espectro RMN Echo MAS de ^1H (20kHz).

Para demostrar que la señal a 4.04 ppm se corresponde con impurezas de agua dentro de los cristales de ZnTPyP realizamos un espectro de protón con filtro de doble cuanto (Figura 4.4). En este espectro se muestran protones cercanos en el espacio, por tanto no salen singletes. Con esto conseguimos ver mejor los protones que salen en esa zona que antes no nos dejaba ver la señal del agua.

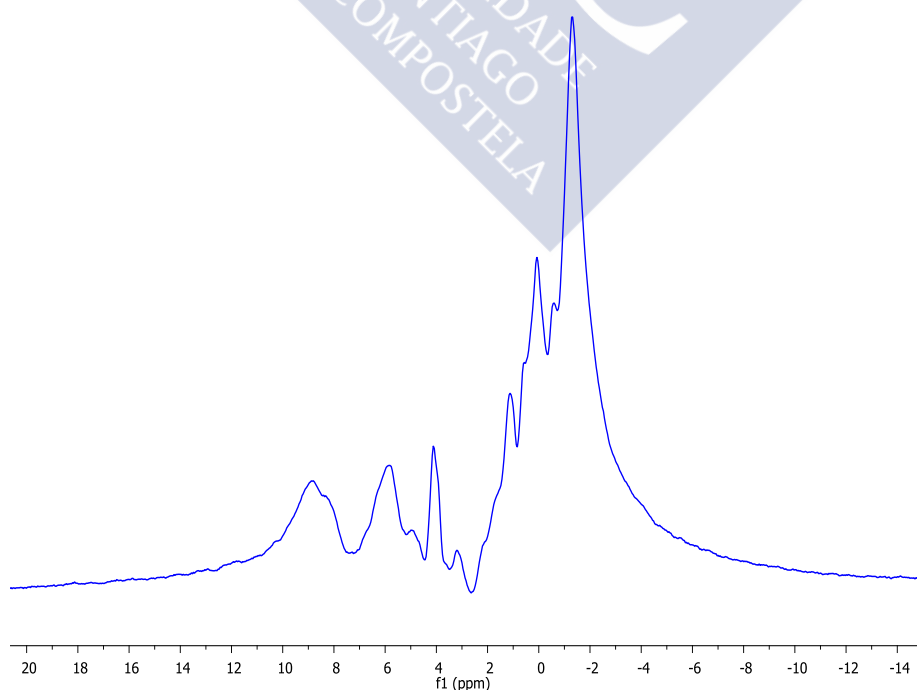


Figura 4.4 ^1HDQ double BABA. Eliminación del agua, para la ZnTPyP pura.

- **BADGE $n=0$**

La Figura 4.5 muestra el espectro RMN ^1H correspondiente a la resina epoxídica BADGE $n=0$ en el que se pueden apreciar las señales características de los protones epoxídicos a 2.88, 3, y 3.49 ppm. Las resonancias entre 7.48 y 7.17 ppm se asignan a los protones aromáticos. Las resonancias a 4.41 y 4.13 ppm se atribuyen a los dos protones que están unidos al grupo $(\text{CH}_2\text{-O})$, y, por último, la resonancia a 1.94 ppm se debe a los protones de los grupos metilo.

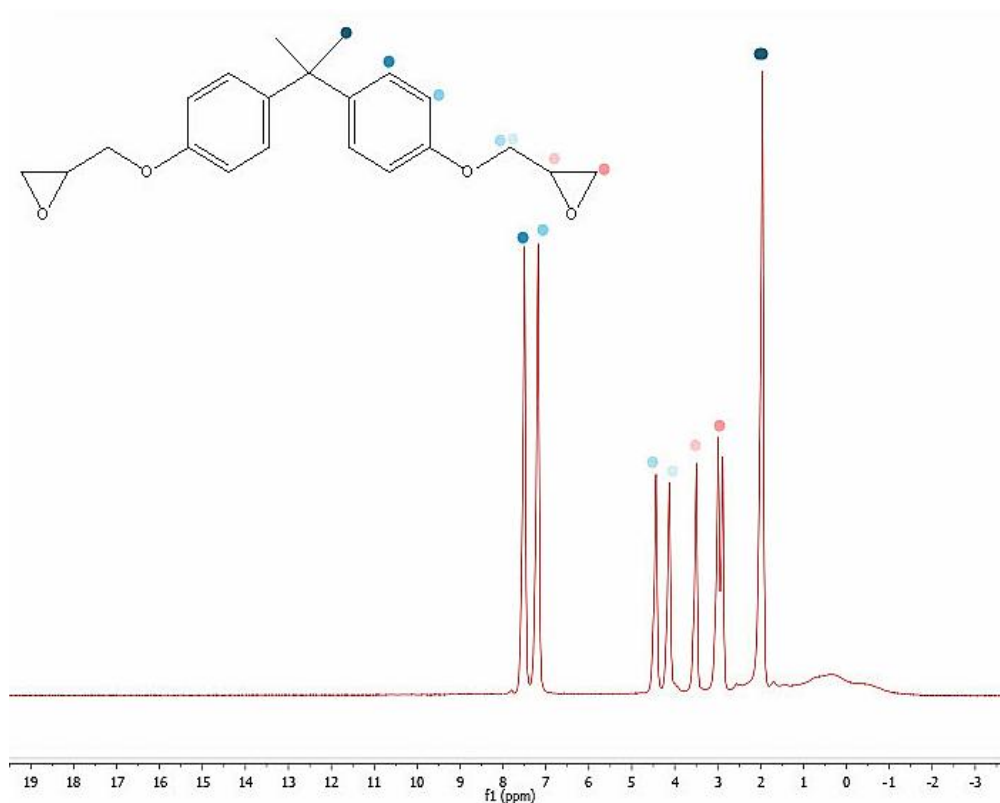


Figura 4.5 Espectro de RMN-MAS- ^1H de la resina BADGE, $n=0$ a 25°C (20 kHz).

- **Resina epoxi modificada**

Para confirmar la reacción entre las piridinas de la ZnTPyP y los grupos epoxi del BADGE, $n=0$, Se prepararon dos muestras siguiendo el método descrito en la parte experimental. Posteriormente, ambas fueron curadas en el calorímetro mediante un programa dinámico cuya rampa de calentamiento fue $10^\circ\text{C}/\text{min}$: la primera hasta alcanzar los 230°C (a), mientras que la segunda se llevó hasta 350°C (b), temperatura a la cual la reacción ya ha terminado. Las resina curada de esta manera fue extraída de las cápsulas y a continuación se prepararon muestras de 20 mg para su posterior análisis en un equipo de RMN. La Figura 4.6 muestra los espectros para ambas muestras.

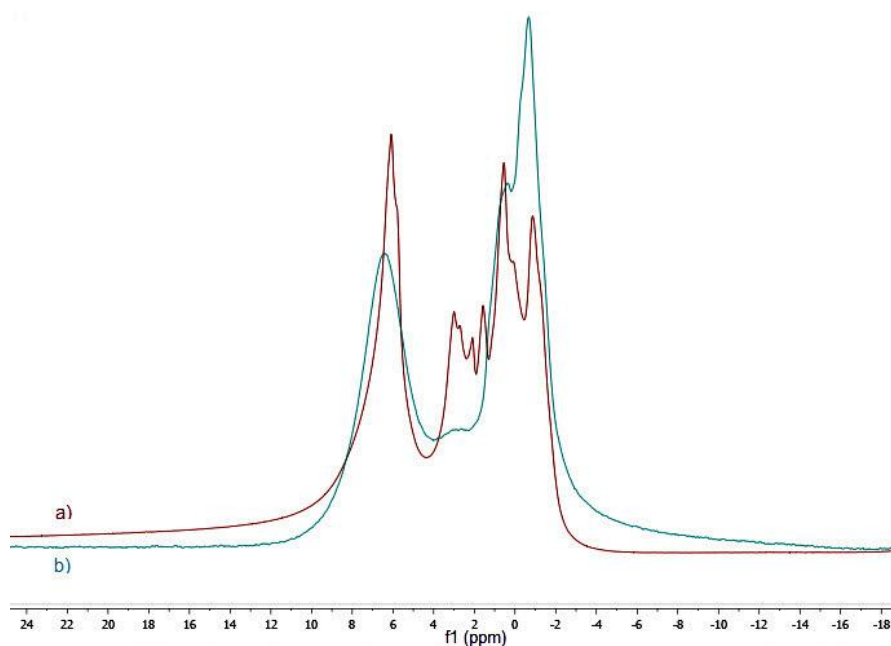


Figura 4.6 Espectros de RMN- ^1H de la resina curada hasta: (a) 230°C y (b) 350°C

Se puede ver que en la muestra (a) aparecen las señales de los protones epoxídicos (en torno a 3 ppm), mientras que en la (b) prácticamente han desaparecido, lo que sugiere que la resina epoxi ha reaccionado prácticamente en su totalidad. Al comparar el espectro de la ZnTPyP pura con el espectro de la resina epoxi curada, observamos que la señal en torno a 8 ppm (asignada a los protones aromáticos de los piridilo) ha desaparecido (Figura 4.7).

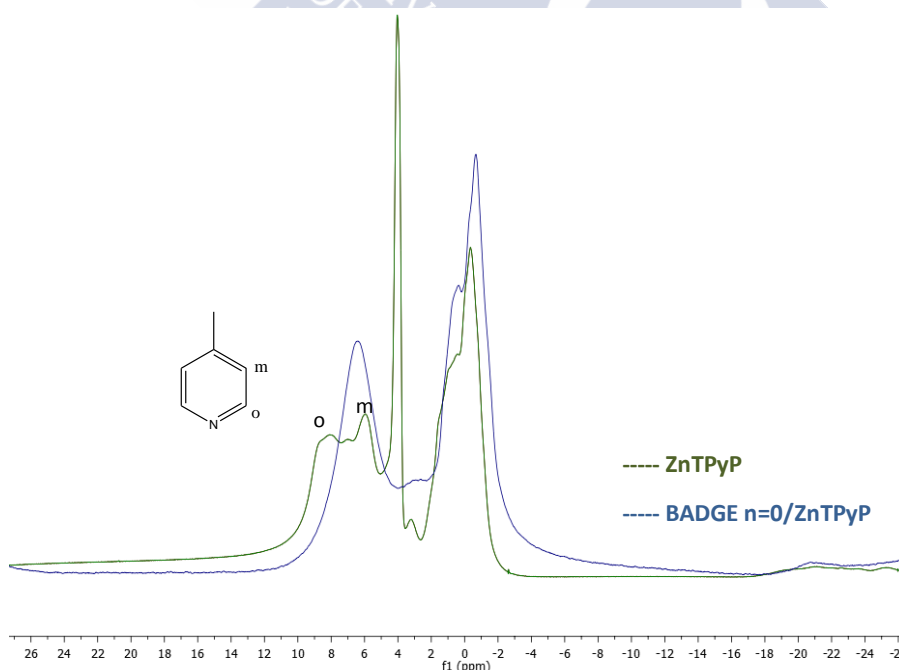


Figura 4.7 Espectros de RMN-MAS- ^1H de la ZnTPyP comercial y de la resina curada hasta 350°C

Para ver mejor estas señales se realizó también un espectro de protón con filtro de doble cuanto para la resina curada. (Figura 4.8).

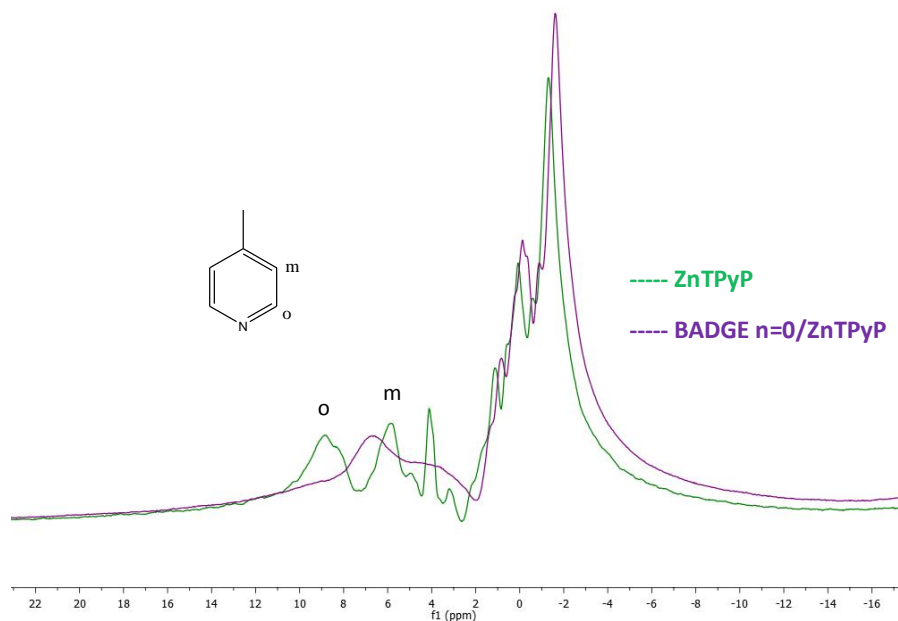


Figura 4.8 Superposición de los espectros de RMN- ^1H DQ double BABA de la ZnTPyP comercial y de la resina curada hasta 350°C.

Al comparar estos resultados con otros ya publicados (Figura 4.9), observamos que los protones de la piridona no salen a desplazamientos mayores de 7.5 ppm, confirmando la reacción entre los grupos piridilo del agente entrecruzante y los grupos epoxi de la resina lo que apoya el mecanismo propuesto para la heteropolimerización y no la formación del aducto. Por último las señales que aparecen en torno a 0 ppm son debidas a los hidrógenos β pirrólicos. Aunque estas señales deberían aparecer a 9 ppm, no lo hacen lo que es debido a los efectos de la nube π del anillo de porfirina.

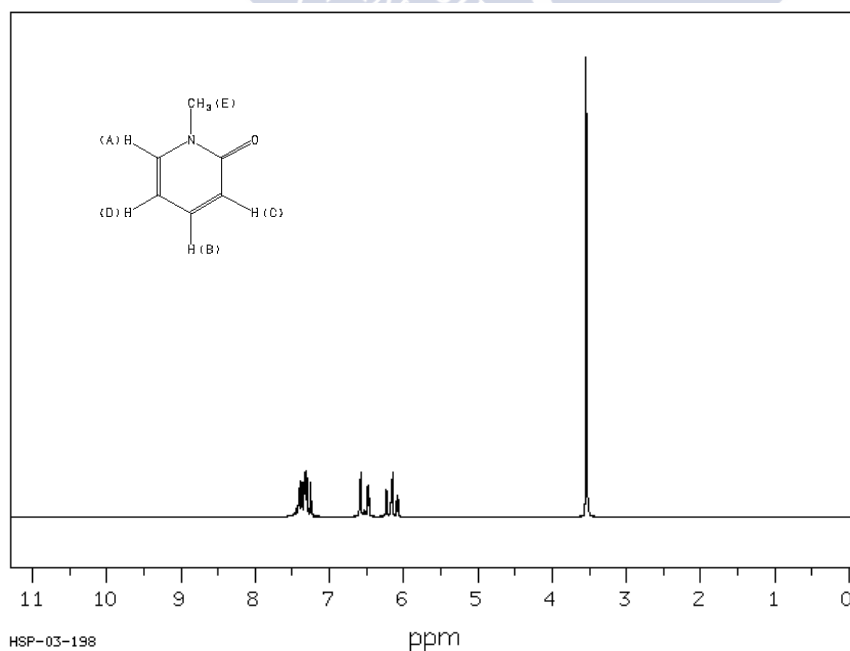


Figura 4.9 Espectro RMN- ^1H de la 1 metil-2- piridona (fuente : SDBSNo. 4795HSP-03-198)

4.2. Espectros de RMN de ^{13}C

La espectroscopia de RMN en estado sólido es una técnica muy útil para el análisis de materiales termoestables. Para confirmar aún más la reacción entre los grupos piridilo de la ZnTPyP con los grupos epoxi durante el curado, se realizaron experimentos de RMN de ^{13}C en estado sólido.

• ZnTPyP

Las señales de ^{13}C de ZnTPyP son grandes (aproximadamente 300Hz), entre 5 y 8 veces mayores que en compuestos orgánicos habituales. Esta característica podría ser causada por las corrientes de anillo y las interacciones π - π , las cuales se suponen muy fuertes. Las señales en RMN- ^{13}C de la ZnTPyP se dividen en tres regiones principalmente. Los carbonos α -pirrólicos, muy sensibles a los efectos electrónicos, aparecen alrededor de 145 ppm. Los carbonos β -pirrólicos están resonando alrededor de 130 ppm y los meso-carbonos entre 115 ppm y 120 ppm (Figura 4.10).

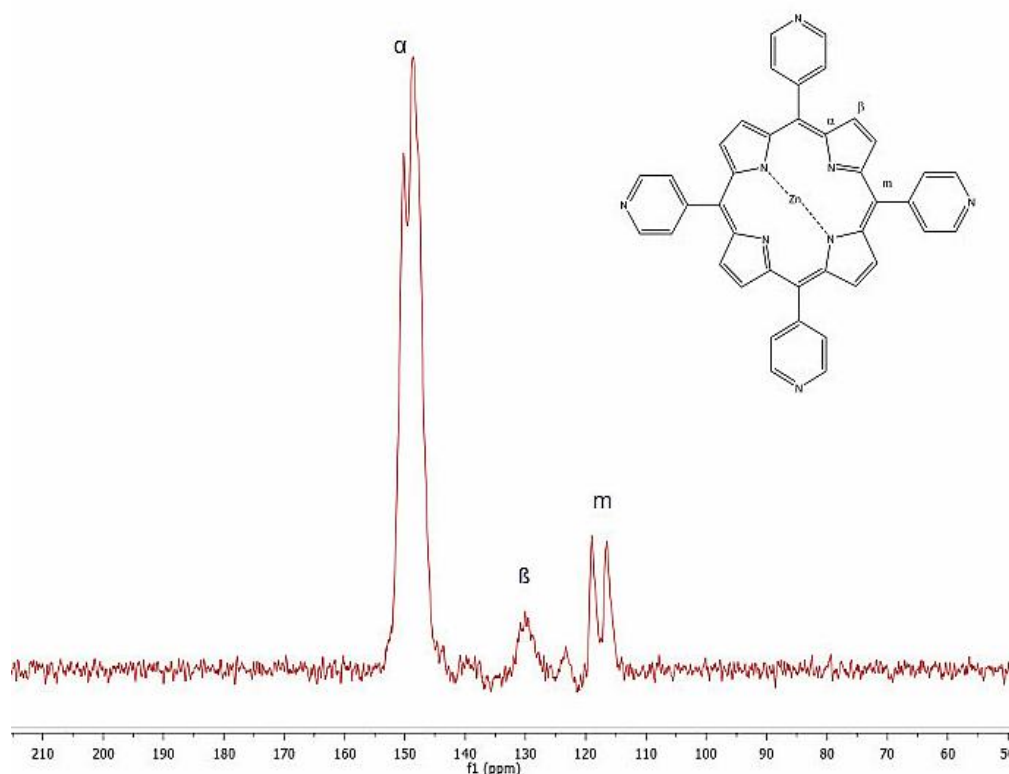


Figura 4.10 Espectro de RMN-CPMAS- ^{13}C de la ZnTPyP

En general los espectros de ^{13}C -RMN en estado sólido pueden diferir de los obtenidos en disolución tanto en el número de resonancias observadas como en sus desplazamientos químicos. En comparación con el RMN de líquidos, un factor importante en estado sólido es la intrínsecamente inferior resolución del experimento, [57]. Otros factores están relacionados con la estructura de la molécula en la fase sólida. Por ejemplo, los núcleos, que son químicamente equivalentes en disolución, pueden llegar a no serlo en el estado sólido debido al efecto de empaquetamiento

cristalino. Una complicación adicional aparece cuando existen carbonos unidos a un ^{14}N , ya que el acoplamiento dipolar ^{13}C - ^{14}N no puede ser completamente eliminado y las resonancias del ^{13}C pueden aparecer ampliadas o divididas en un doblete asimétrico.

• **BADGE $n=0$**

Los picos de resonancia correspondientes al BADGE $n=0$ puro se asignan a los carbonos especificados en la Figura 4.11, hecho que también se recoge en la Tabla 4.1. Por ejemplo, las resonancias a 158, 146, 129 y 116 ppm se asignan a los carbonos aromáticos, mientras que las resonancias a 71 ppm se atribuyen a los carbonos lineales unidos al átomo de oxígeno (O-CH y CH₂-O), y las resonancias a 52 y 45 ppm se deben a los anillos epóxido. Además, la resonancia a 43 ppm es la señal de los carbonos cuaternarios en la cadena principal y la resonancia a 32 ppm se asigna a los grupos metilo.

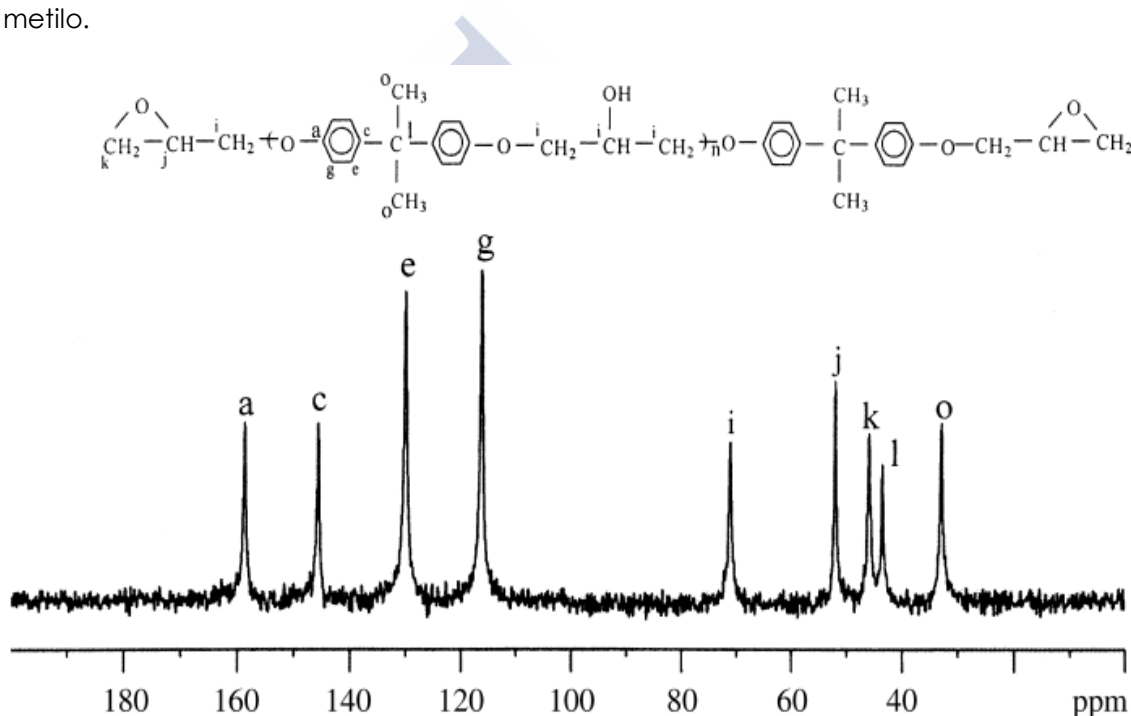


Figura 4.11 Espectro RMN CPMAS de ^{13}C del BADGE $n=0$ puro (temperatura ambiente y 0kHz)[58].

Tabla 4.1 Asignaciones de los desplazamientos químicos de ^{13}C para el BADGE $n=0$ puro

Etiqueta	Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
a	158	C-O aromático
c	145	Carbono cuaternario aromático
e	128	C-H aromático
g	116	C-H aromático
j	52	C-H epóxido
k	45	C-H ₂ epóxido
l	43	Carbono cuaternario(cadena)
o	32	C-H ₃ grupo metilo

- **Resina epoxi modificada**

En la Figura 4.12 se muestran los espectros de RMN- ^{13}C de la ZnTPyP y la muestra de resina curada con dicho entrecruzante hasta la temperatura de 350°C. Se observa la aparición de dos señales: la primera alrededor de 170 ppm asociada al grupo amida (heteropolimerización), y la segunda en 70 ppm que se corresponde con los carbonos unidos al oxígeno de los éteres alifáticos que se forman durante la reacción de homopolimerización.

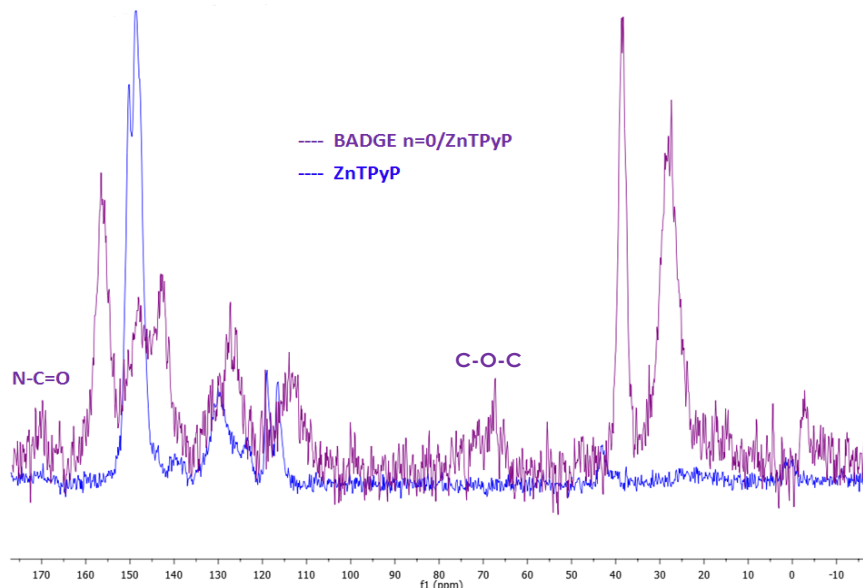


Figura 4.12 Superposición de los espectros RMN CPMAS de ^{13}C de la ZnTPyP y la resina curada hasta 350°C

La Figura 4.13 ilustra que las dos señales correspondientes a los carbonos epoxídicos (45 y 52 ppm) desaparecen en la resina epoxi curada completamente.

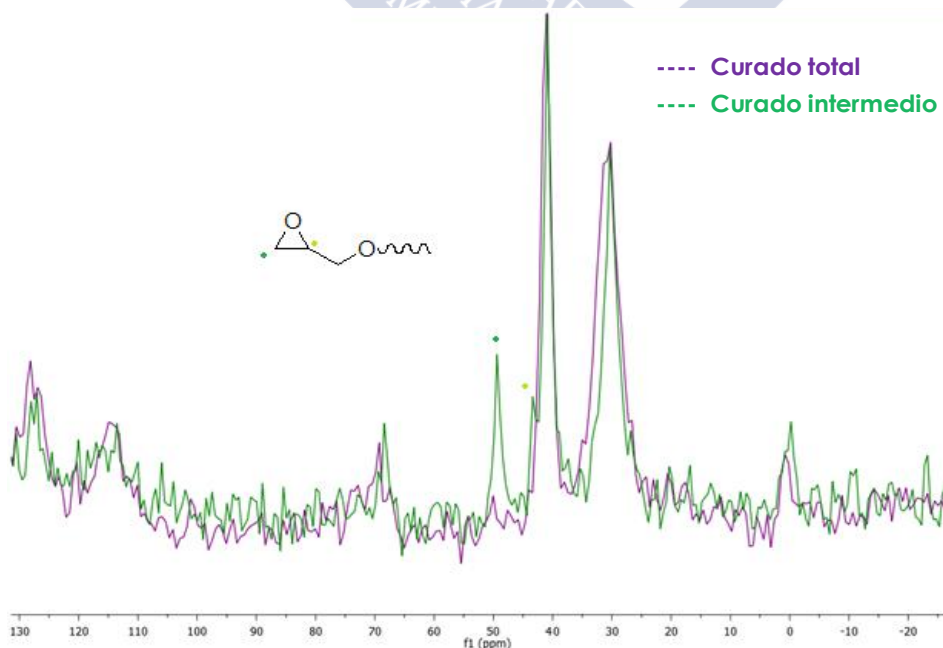


Figura 4.13 Espectros RMN CPMAS de ^{13}C para la muestra curada hasta 230°C y la muestra curada completamente.

5. Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopía IR es el método más utilizado para caracterizar las estructuras moleculares de los polímeros, sobre todo porque proporciona mucha información, es relativamente barata y fácil de representar.

Sin embargo, no es sencillo interpretar de forma completa los picos más tenues de los espectros. Las interpretaciones se hacen usualmente sobre la base de la información obtenida por otras técnicas, en particular la espectroscopia de RMN, que es el método más potente para determinar microestructuras moleculares detalladas de polímeros [59].

Los principios básicos para la utilización del método de infrarrojo a polímeros se basan en que, al examinar a intervalos de tiempo sucesivos el espectro, en las condiciones de reacción, se pueden detectar las variaciones en el número y tipo de grupos funcionales. Este método suministra un medio de control de la eliminación o generación de grupos funcionales en las condiciones de reacción en el conjunto del polímero.

Su utilidad está en la comprobación de la identidad de las materias primas en las preparaciones orgánicas a gran escala. Unidos a datos físicos y químicos, es un instrumento valioso para obtener informaciones estructurales [60]. Además, en los *análisis cuantitativos y cualitativos* de polímeros *termoestables*, la espectroscopia IR se puede utilizar para ver cambios químicos en las moléculas poliméricas y para medidas de orientación y cristalización [61].

La espectroscopia IR se utiliza para determinar datos estructurales porque las sustancias orgánicas presentan frecuencias de grupo características en la región IR. El espectro de absorción de mezclas, es generalmente aditivo, esto es, la suma de los espectros individuales de los componentes, y la intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente. Como las diferencias estructurales y funcionales entre las moléculas dan lugar a diferencias en el espectro, el espectro IR constituye una medida directa de las diferencias en la estructura molecular que la distingue de todas las demás sustancias [60].

En este apartado se muestran los espectros obtenidos por FT- R tanto de los productos de partida como de las dos muestras de resina epoxi modificada con ZnTPyP.

5.1. Espectro FTIR de la ZnTPyP

Los espectros de las porfirinas y las metaloporfirinas difieren considerablemente debido a que el metal le da mayor simetría al complejo disminuyendo las bandas de absorción. La mayoría de las vibraciones metal-ligando se encuentran en el infrarrojo lejano y dependerán del metal utilizado.

Alguna de las bandas características se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Vibraciones características de porfirinas.

Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)
ν NH	3000-3360
δ NH en el plano	1110
δ NH fuera del plano	638-739
ν CH (meso)	3110
δ CH (meso) en el plano	1217-1229
δ CH (meso) en el plano	831-839
Porfirina	920-980; 493-529 *

*Depende del metal usado

En la Figura 5.1 se muestra el espectro FT-IR de ZnTPyP. Las bandas de absorción a 3434 y 994 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de tensión y flexión de N- y C-N, respectivamente. Las bandas en el rango de 1500-1600 cm⁻¹ se deben a la vibración de tensión de C=C en el anillo aromático piridilo. La banda de absorción intensa entre 770-710 cm⁻¹ se atribuye a la vibración del enlace CH del pirrol [57, 62].

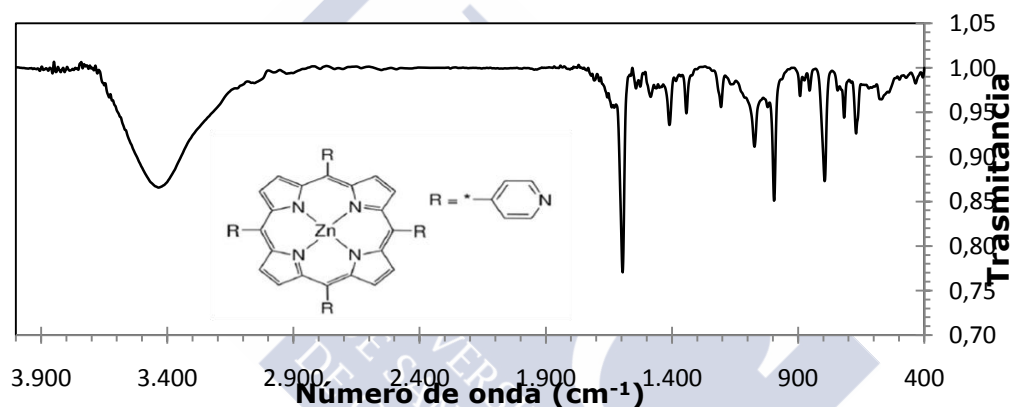


Figura 5.1 Espectro FTIR de la ZnTPyP.

5.2. Espectro FTIR del BADGE n=0

La Figura 5.2 recoge el espectro de la resina epoxídica utilizada:

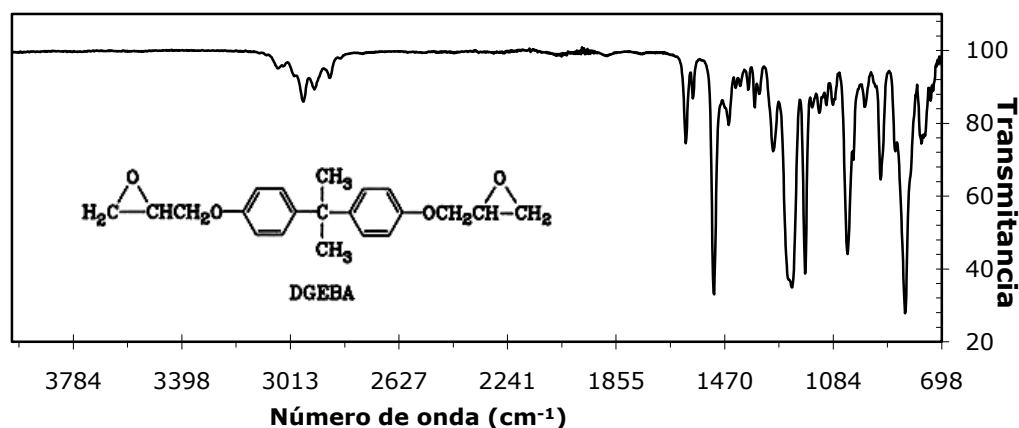
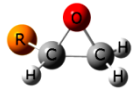
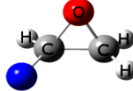
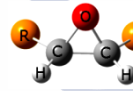
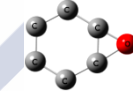
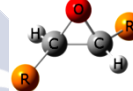




Figura 5.2 Espectro de la resina utilizada: BADGE n=0

El espectro de este tipo de resinas está dominado por la absorción del grupo *bis-(4-oxifenileno)-2-propilo*. La absorción de los grupos *p-fenileno* incluye, en particular, las bandas entre 1510 cm^{-1} y 830 cm^{-1} . La banda en 3057 cm^{-1} se atribuye a la tensión de C-H del anillo oxirano. Las bandas en el rango de $2965\text{--}2873\text{ cm}^{-1}$ se deben a la vibración de tensión de C-H de CH₂ y CH aromático y alifático. La banda de 1245 cm^{-1} puede ser asignada al enlace C-O-C del alifático con el éter aromático. Las bandas de 970 , 915 (siendo ésta particularmente idónea para una *investigación cuantitativa*) y 760 cm^{-1} están asociadas a grupos *epoxi terminal*. Cuando el grado de curado de esta resina se incrementa la intensidad de las bandas de los grupos terminales decrece y, al mismo tiempo, el grupo funcional (OH) con una banda asignada de 3450 cm^{-1} aumenta en intensidad [63]. Se usan de referencia las ubicadas a 1610 and 1510 cm^{-1} (asociadas a los enlaces C=C y C-C presentes en los anillos bencénicos de la resina) debido a que no presentan cambios significativos a lo largo del proceso de curado.

La Tabla 5.2 recoge algunos grupos oxirano característicos.

Tabla 5.2 Bandas características en cm^{-1} de los grupos oxirano

						
926...909	877	-----	935...893	-----	901	864
862...833	812	848...833	820...810	893...877	800	786

5.3. Espectro FTIR de la resina modificada

Las banda de absorción intensa a 710 cm^{-1} que se atribuye a la vibración del enlace C-H del la piridina prácticamente desaparece, lo que sugiere que los anillos de la piridina se destruyeron al reaccionar con la BADGE. Al mismo tiempo aparecen nuevas bandas a 1740 y 1650 cm^{-1} , las cuales se podrían corresponder a los carbonilos de la piridona y a los dobles enlaces no conjugados (Figura 5.3a) [48, 64]. Además la aparición de la banda fuerte a 3428 cm^{-1} (banda de vibración del hidroxilo) sugiere la reacción propuesta en el Esquema 7). Aparte de esta reacción, la homopolimerización del BADGE podría estar involucrada en las reacciones de entrecruzamiento, lo que es evidente por el aumento de intensidad de la banda para los éteres alifáticos a 1110 cm^{-1} (Figura 5.3b). Se propone que la homopolimerización de la BADGE podría iniciarse debido a la formación de un anión alcóxido procedente de un compuesto hidroxílico que debilitaría la resistencia del anillo oxirano. Según este mecanismo, los donantes de protones inician la propagación de la homopolimerización [23].

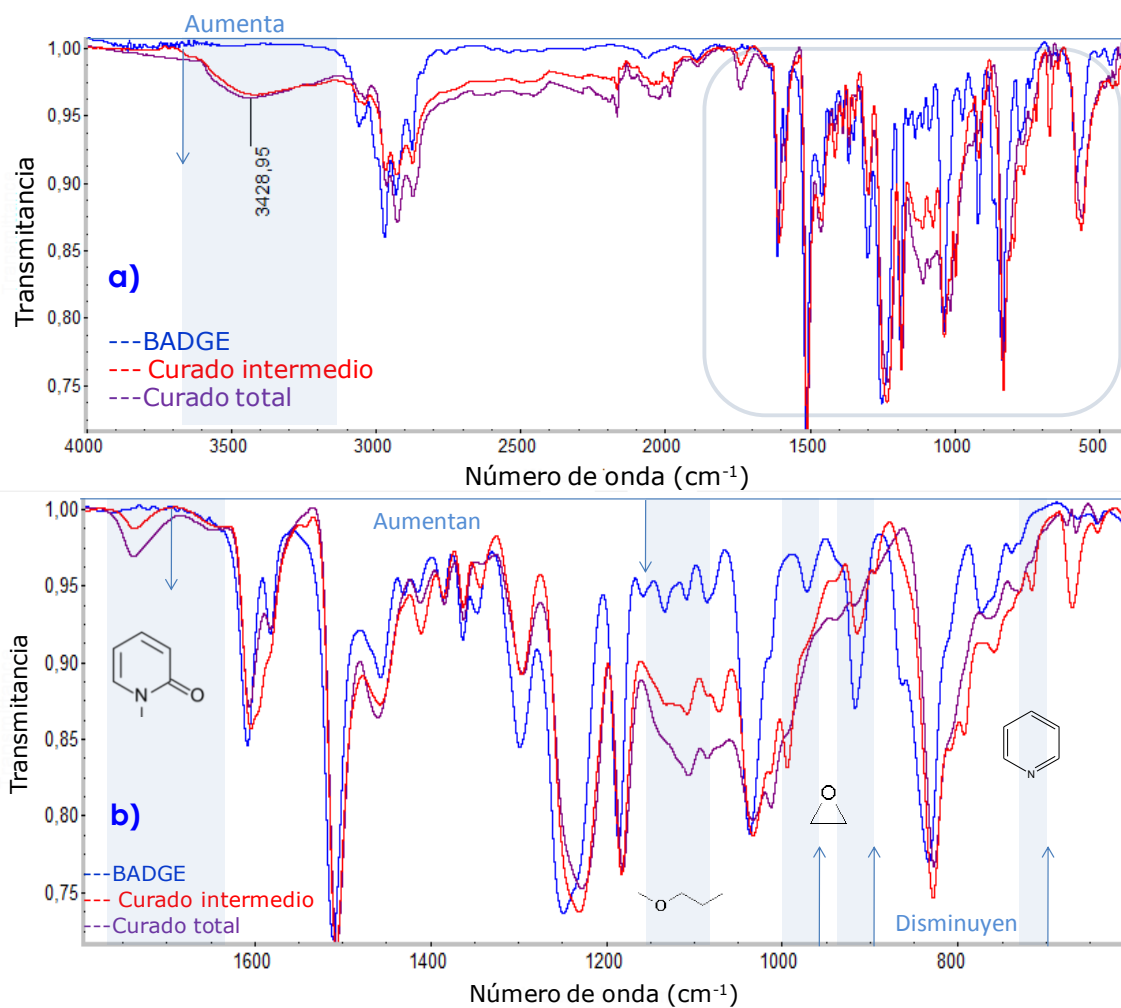


Figura 5.3: a) Espectros FT-IR de la BADGE $n=0$. La muestra nombrada como "curado intermedio" se corresponde con la resina epoxi curada dinámicamente hasta 230°C, mientras que la muestra "curado total" se corresponde al mismo sistema curado hasta 350°C; b) Ampliación de los espectros de la imagen superior en el intervalo 1800-600 cm^{-1} .

En la Figura 5.3 se muestra que la banda asociada al anillo de la piridina disminuye apreciablemente. La banda vibracional de los grupos epoxi a 915 cm^{-1} también desaparece completamente lo que implica que hubo una reacción de entrecruzamiento. La homopolimerización de grupos epoxi queda evidenciada por la observación del aumento de intensidad de la banda de vibración para éteres alifáticos (C-O-C) cuando ocurre la reacción de curado.

Los programas de cálculo de propiedades moleculares ofrecen una herramienta útil a la hora de predecir el comportamiento de las moléculas y presentar fácilmente parámetros moleculares incluyendo la energía en función de su geometría. Hoy en día existe un amplio número de programas informáticos que permiten abordar el estudio de las propiedades moleculares de forma teórica, tanto comerciales como de libre acceso.

Un aspecto fundamental a la hora de realizar estos cálculos es decidir si se utilizan métodos semiempíricos o ab-initio, en este caso se seleccionó en función de la disponibilidad del tiempo de cálculo. Los métodos ab-initio son más exactos, pero

consumen mucho más tiempo, mientras que la simplificación introducida en el nivel semiempírico consiste en suponer que el comportamiento químico depende exclusivamente de la capa de valencia no incluyendo los electrones internos.

Para el cálculo de los espectros de infrarrojo de los compuestos objeto de este estudio se ha utilizado el programa MOPAC2012 [65]. Para comprobar la validez de los cálculos de las frecuencias de vibración así obtenidos, se utilizó el compuesto 1-metil-2-piridona, con los diversos hamiltonianos disponibles en MOPAC2012. Se minimizó la estructura de la 1-metil-2-piridona utilizando los distintos hamiltonianos disponibles en MOPAC2012: AM1, PM3, MNDO, PM5, PM6 y PM7 y para cada estructura minimizada se calcularon las frecuencias de vibración, comparándolas con las del espectro experimental disponible (Figura 5.4).

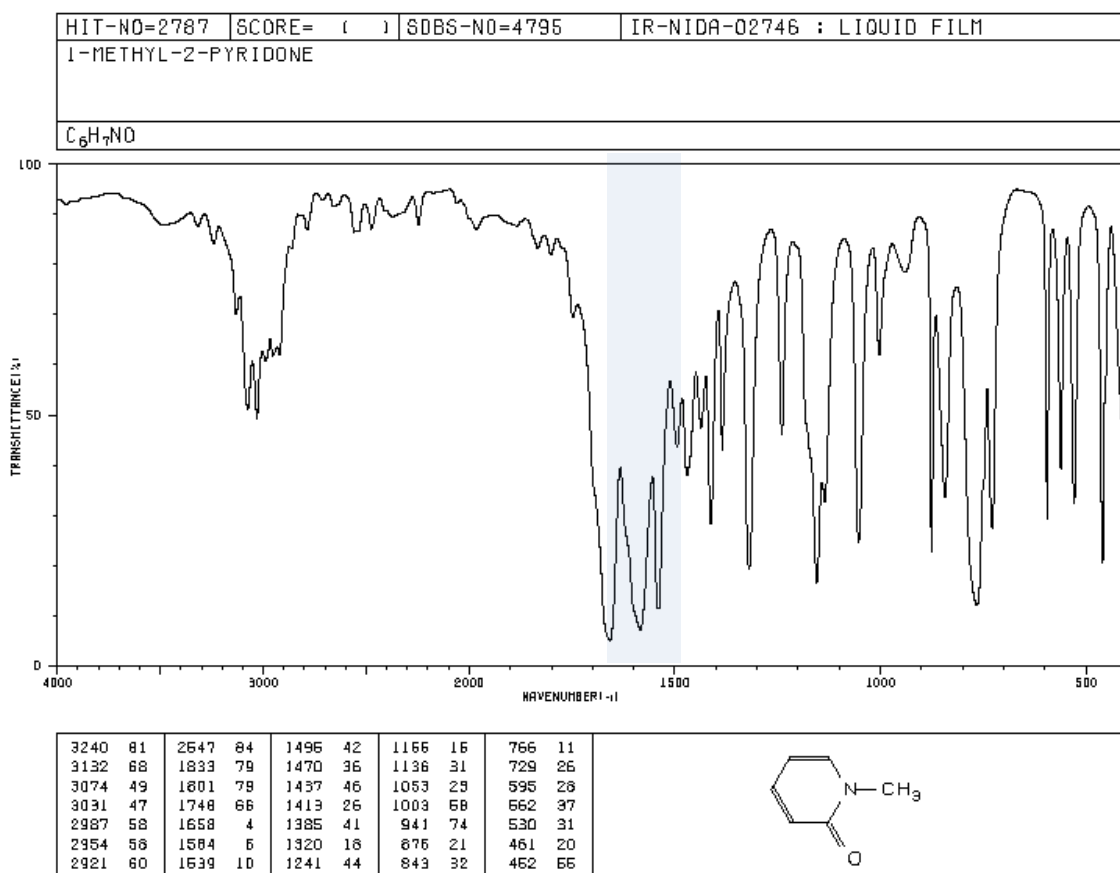


Figura 5.4. Espectro FTIR de la 1 metil -2- piridona (fuente : SDBSNo. 4795).

Los valores obtenidos para la vibración del C=O en cm⁻¹ se pueden ver en la tabla 5.3. Se observa que el valor que mejor se ajusta al valor experimental es el obtenido con el hamiltoniano RM1, sin embargo este método no tiene parametrizado el Zinc, por lo que se escogió el PM6 para realizar los cálculos con la molécula que se muestra en la Figura 5.5.

Tabla 5.3 Valores obtenidos para la vibración del C=O en cm^{-1} utilizando los distintos hamiltonianos disponibles en MOPAC2012.

Hamiltonianos	Vibración C=O (cm^{-1})
AM1	1992,06
pm3	1903,76
pm5	1827,88
PM6	1778,2
PM7	1830,28
MNDO	2087,9
RM1	1762,39
MNDOD	2088,04

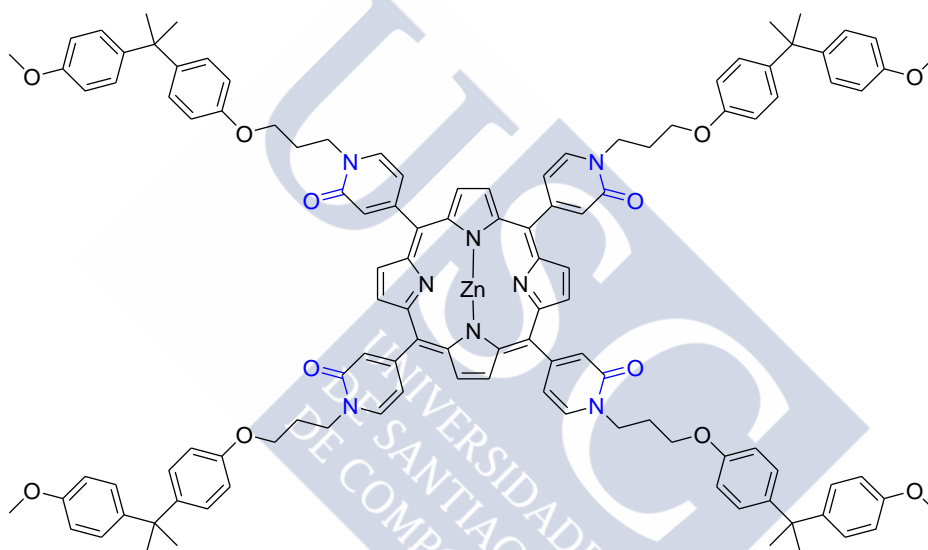


Figura 5.5 Resina epoxi entrecruzada con ZnTPyP

En la tabla 5.4 se muestran los resultados teóricos obtenidos para las vibraciones de los grupos carbonilo de las lactamas de la molécula objeto de estudio, que aparecen entre $1782\text{--}1785\text{ cm}^{-1}$. Estos valores encajan perfectamente con los valores experimentales observados para la resina.

Tabla 5.4 Vibraciones de los grupos carbonilo de las lactamas

VIBRATION	ATOM PAIR
1781.90	C 45 -- O 52
1782.30	C 42 -- O 95
1783.02	C 30 -- O 50
1785.44	C 30 -- O 50

6. Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia ultravioleta-visible es una de las técnicas más amplia y frecuentemente empleada en el análisis químico tanto cuantitativo como cualitativo de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. El rango visible se considera de los 380 a los 750 nm mientras que el rango del ultravioleta cercano es de 190 a 380 nm.

El espectro ultravioleta-visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos de ciertos grupos o átomos de la molécula. Por tanto no caracteriza a la molécula como entidad.

Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el ultravioleta, se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y heteroatómicos que tienen pares de electrones no compartidos son cromóforos potenciales. Estos son la base para la elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano. En la figura 6.1 se representan las transiciones posibles en una molécula.

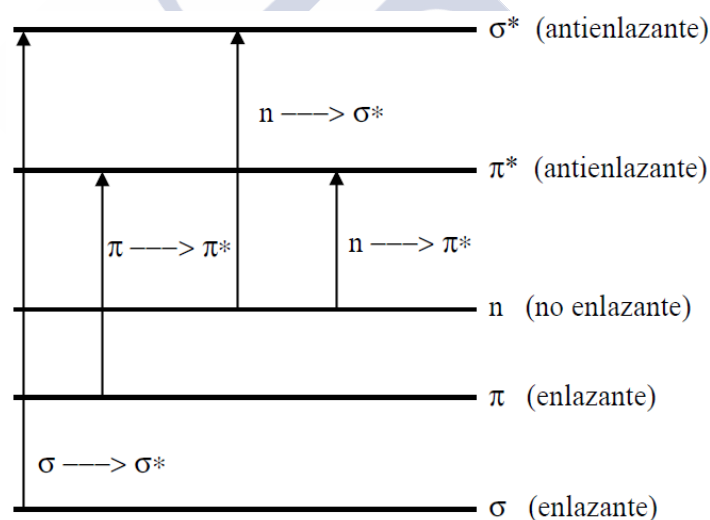


Figura 6.1 Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares y las transiciones posibles entre estos.

El espectro ultravioleta de una molécula se obtiene generalmente para completar al espectro IR de la misma especie que sirve como dato confirmativo de la ausencia o presencia de ciertos grupos funcionales en una molécula orgánica. Aunque la espectroscopia UV no rivaliza con otras técnicas que tienen el mismo propósito, especialmente con la espectroscopia IR por las razones mencionadas anteriormente, su aplicación en la cuantificación de sustancias que absorben radiación UV la hacen una técnica insustituible.

La bibliografía está llena de ejemplos en los que se hace uso de la espectroscopia visible y ultravioleta para la identificación, especificación de la pureza o asignación de la estructura de los compuestos.

6.1. Espectro ultravioleta-visible de la ZnTPyP

El cromóforo principal de las porfirinas que no contiene ningún metal en su interior tiene una geometría D_{2h} y el de las metaloporfirinas una geometría D_{4h} . Por tanto, su núcleo cíclico es plano, con 22 electrones π , y que de acuerdo a la regla de Huckel de aromaticidad ($4n+2$ electrones π deslocalizados, donde $n=4$) 18 electrones están deslocalizados entre 16 átomos del macrociclo (Figura 6.2).

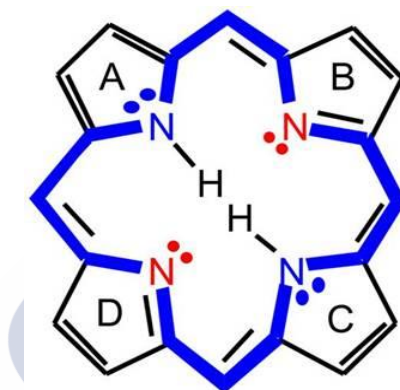


Figura 6.2 Deslocalización de electrones π en porfirinas.

Debido a la gran circulación de electrones en el anillo porfirínico, altamente conjugado, las metaloporfirinas absorben en la región UV-visible, razón por la cual es considerado un cromóforo aromático, mostrando espectros característicos de tres bandas llamadas bandas Soret (γ) y Q (α y β) (Figura 6.3).

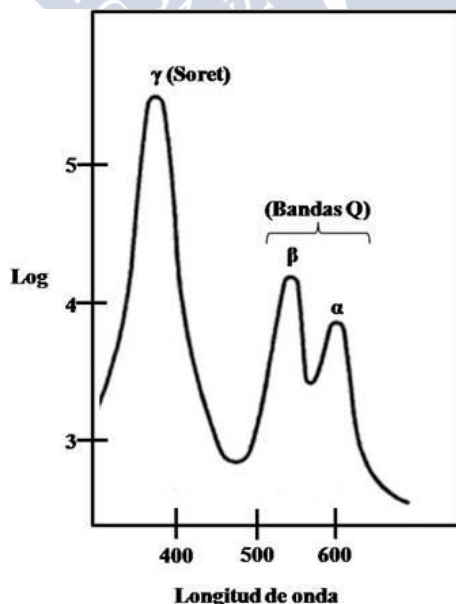


Figura 6.3 Espectro UV-visible de metaloporfirinas [66].

Las bandas espectrales pueden explicarse apoyándose, en primer lugar, en la teoría de grupos la cual plantea que las metaloporfirinas tienen una geometría D_{4h} donde sólo son posibles los orbitales a_{1u} , a_{2u} , b_{1u} , b_{2u} y e_g [67]; en segundo lugar, en el

modelo de Gouterman de los cuatro orbitales moleculares π donde se propone transiciones de electrones desde el HOMO, π de la porfirina, al LUMO π^* (Figura 6.4.a), cuya diferencia de energía es lo suficientemente pequeña para generar bandas de absorción en la región del visible y ultravioleta cercano del espectro (20). Cálculos de tipo Huckel demuestran que el orbital a_{2u} tiene mayor energía que el orbital a_{1u} . Por ello, a la banda Soret (entre 400-430 nm) se asignan transiciones $a_{1u} \rightarrow e_g$ y a las bandas Q (entre 500-700 nm) transiciones $a_{2u} \rightarrow e_g$ (Figura 6.4.b). Según el modelo de Gouterman las bandas Q en metaloporfirinas no son debidas a diferentes transiciones electrónicas sino que se encuentran asociadas a niveles de vibración $0 \rightarrow 0$ y $0 \rightarrow 1$ de una transición monoeléctronica [68].

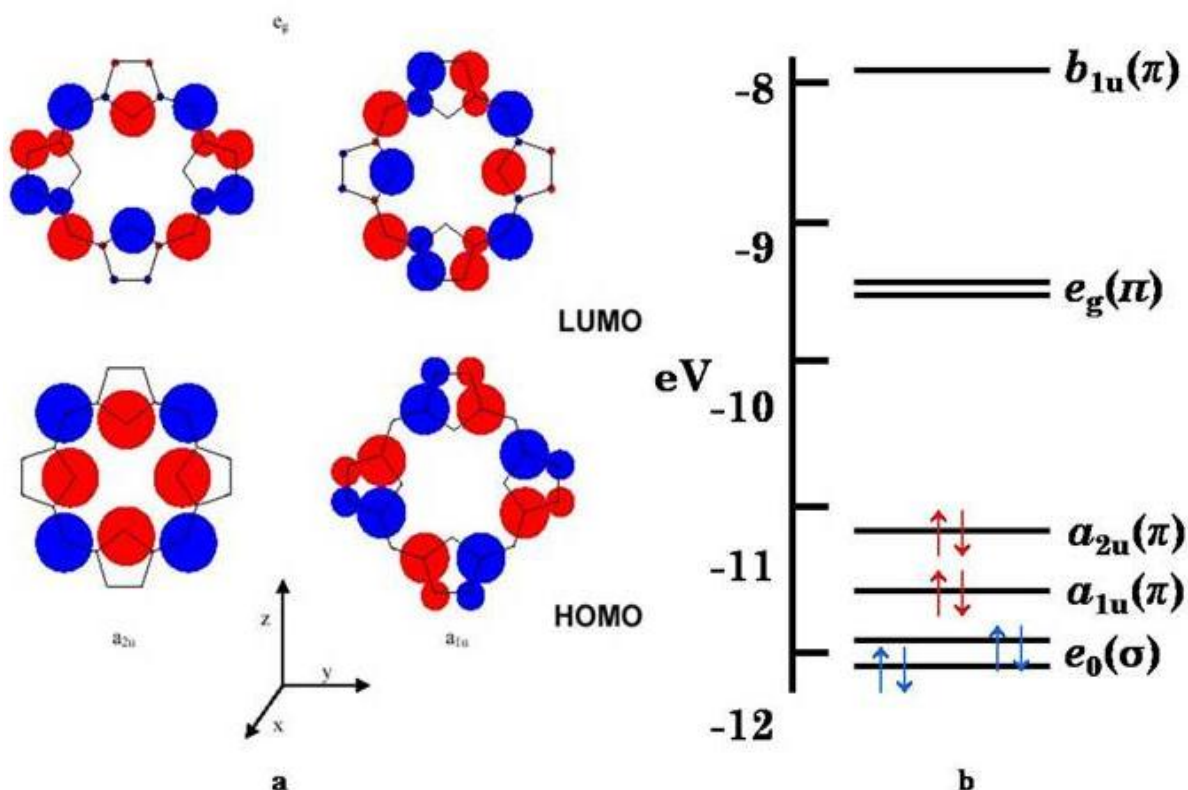


Figura 6.4 a) Modelo de Gouterman, b) Diagrama energético de una porfirina. Adaptación del modelo y diagrama presentado por Zerner y colaboradores [69].

El espectro de absorción de la TPyP comprende las bandas $\pi-\pi^*$ de absorción características de de base libre de este tipo de porfirina (Figura 6.5). Una banda intensa UV cercana a Soret con un pico alrededor de 412 nm en metanol, 15 nm THF y también con un ligero hombro a mayor energía de 381,5 nm, debido a las transiciones electrónicas B(0,0) y B(0,1), respectivamente. Las bandas Q se encuentran en la región visible alrededor de 510, 540, 585 y 642 nm [57].

El espectro de UV/Vis de la ZnTPyP corresponde al de una porfirina metalada de simetría tipo D_{4h} . Presenta una banda B o Soret a 422 nm CON y un ligero hombro a mayor energía de 401 nm y dos bandas Q a 517, 556 y 596 nm (Tabla 6.1). La banda Soret de ZnTPyP está desplazada hacia el rojo con respecto a la banda Soret de TPyP, lo que significa que el metal da mayor planaridad a la estructura de la molécula (Figura 6.6).

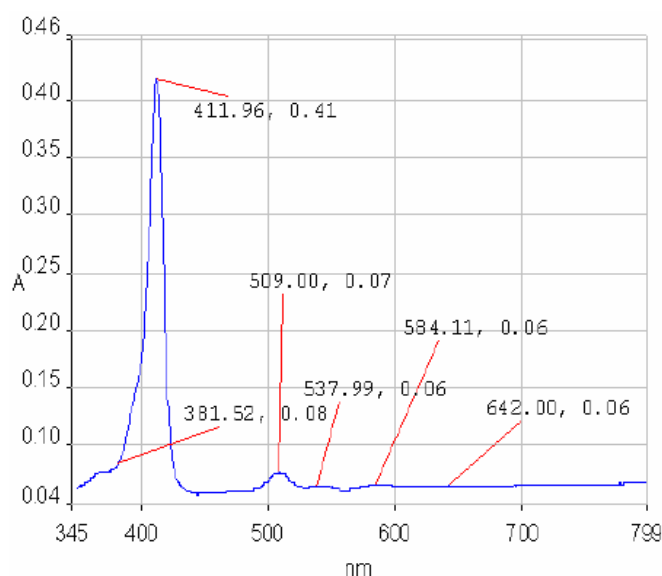


Figura 6.5 Espectro ultravioleta visible de la TPyP en metanol.[57]

Tabla 6.1 Bandas de absorción de los espectros de UV/VIS de ZnTPyP en etanol.

Disolvente	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Banda Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
EtOH	422	556, 596

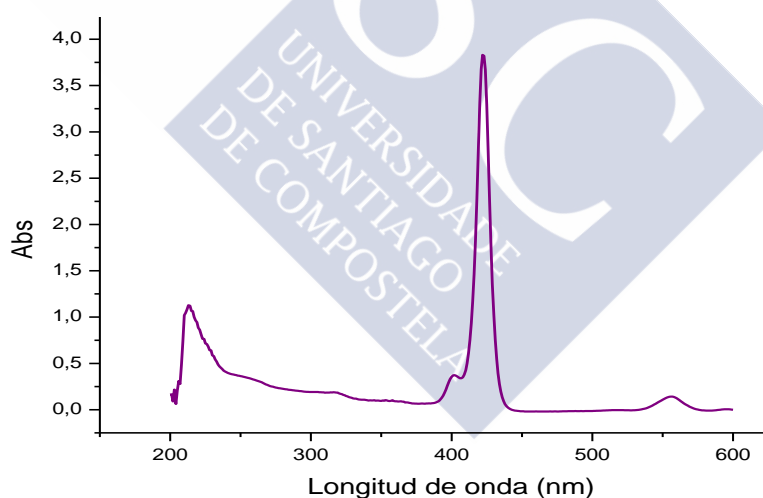


Figura 6.6 Espectro ultravioleta visible de la ZnTPyP en etanol.

De las cuatro bandas Q presentes en la TPyP, se pasa a sólo dos en la ZnTPyP. Esto es debido a que en el caso de las porfirinas base libre, con menor simetría, los dos orbitales HOMO y los dos orbitales LUMO no son degenerados. El resultado es la obtención de un par de transiciones en el eje x y un par de transiciones en el eje y. Como consecuencia la banda Q se desdobra en dos transiciones electrónicas y como cada componente está asociado con una subestructura vibracional, aparecen cuatro bandas en el visible. Sin embargo la diprotonación o metalación de la base libre de la porfirina restablece la simetría D_{4h} y las bandas Q pasan a ser sólo dos [68] (Figura 6.7).

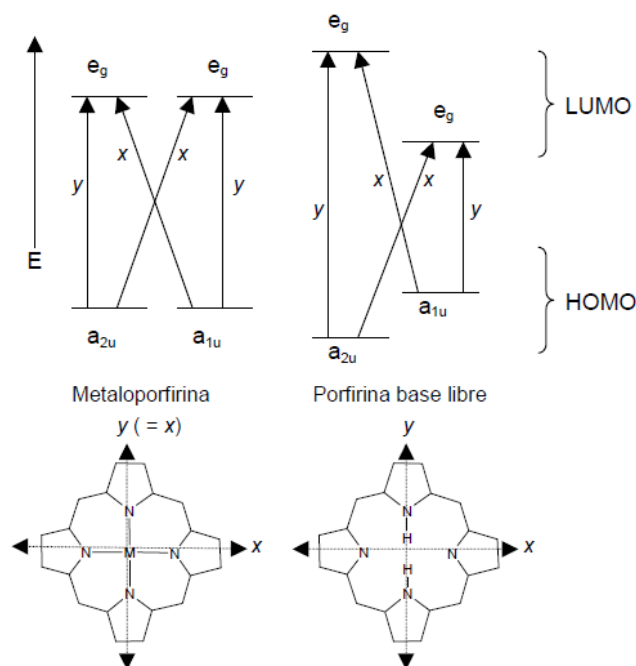


Figura 6.7 Diagrama esquemático de las energías relativas de los orbitales moleculares con las transiciones posibles.

6.2. Espectro ultravioleta-visible del BADGE

La Figura 6.8 muestra el espectro ultravioleta-visible de la BADGE $n=0$ en el que se puede ver la absorción correspondiente a los arilos alrededor de 250 nm.

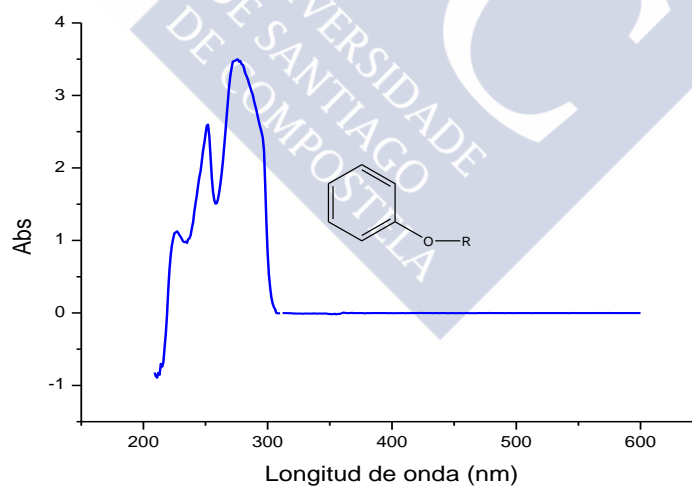


Figura 6.8 Espectro ultravioleta visible del BADGE $n=0$ en etanol.

6.3. Espectro UV-Visible de la resina epoxi modificada con ZnTPyP

Para verificar la estructura de la piridona, se disolvió una porción del producto de reacción en etanol. La Figura 6.9 muestra el espectro obtenido.

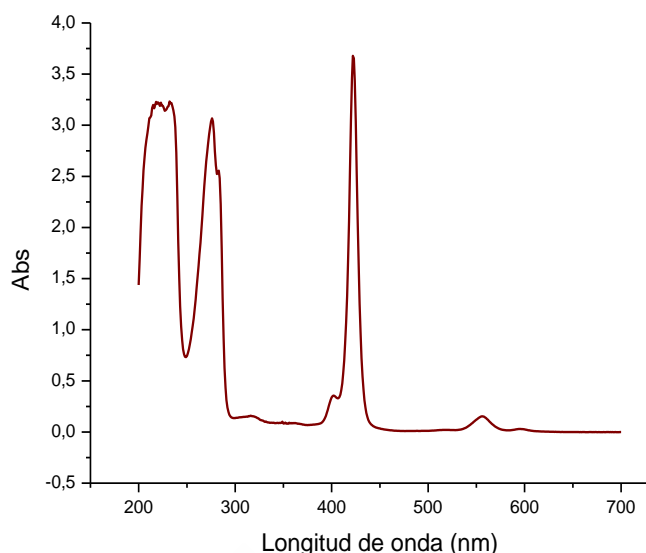


Figura 6.9 Espectro UV-Visible de la ZnTPyP y el BADGE $n=0$ mezclados juntos, y calentados a 130°C durante 30 min (conversión $<40\%$)

En la figura 6.10 se observa una banda en la región comprendida entre 250 y 330 nm que puede indicar la presencia de compuestos no saturados con más de dos enlaces conjugados o de dienos policíclicos con ambos enlaces poliénicos en el mismo anillo [28, 64, 70]. Esto vendría a confirmar los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja.

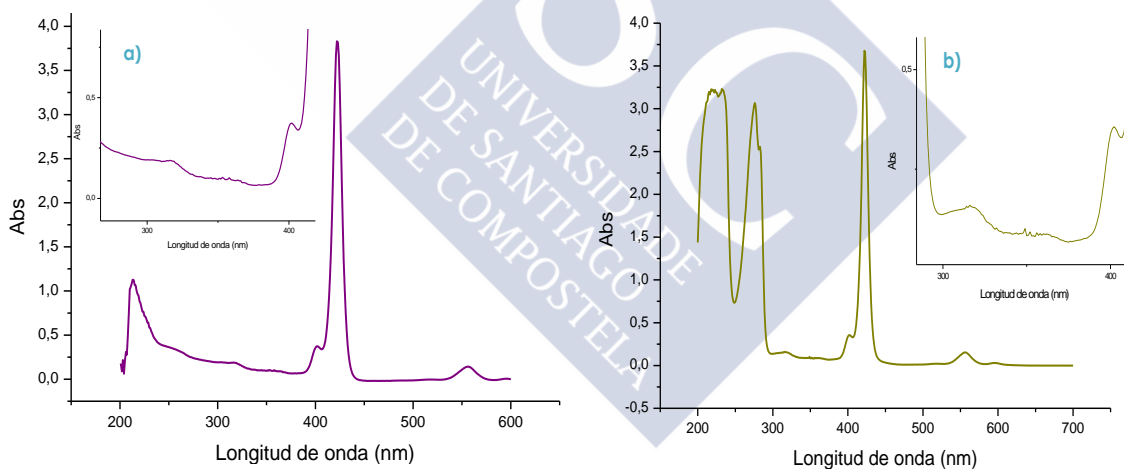


Figura 6.10 Comparación de espectros de la ZnTPyP (a) y la resina epoxi modificada con esta (b).

7. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico [71] es la técnica más empleada para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales bajo unas determinadas condiciones. Además, a partir de datos termogravimétricos se pueden extraer parámetros cinéticos y predecir tiempos de vida media [72]. La principal ventaja

radica en la simplicidad y sensibilidad de la técnica y en la amplia información obtenida a partir de un termograma.

Este apartado se dedica al estudio de la cinética de degradación del sistema BADGE n=0 /ZnTPyP. En primer lugar, se describen los distintos métodos matemáticos que sirven para la caracterización de la cinética de termodegradación y a continuación se aplican al sistema estudiado. La parte final está dedicada a la determinación de los tiempos de vida media de este sistema epoxídico.

7.1. Planificación de la investigación

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados en la presente investigación, se ha determinado una serie de etapas a desarrollar durante el estudio:

- *Obtención correcta de los materiales de estudio.* Se requiere poner gran empeño en la obtención de muestras representativas en las mejores condiciones posibles.
- *Estudio de los diferentes modelos de análisis cinético de los mecanismos de degradación de los plásticos.* Con el fin de elegir los mejores métodos para interpretar los comportamientos de degradación de nuestro sistema, se realizará un estudio bibliográfico. La consecución de esta sección llevará al planteamiento de una estrategia de análisis cinético aplicable al polímero de estudio, y posiblemente extensible a otros estudios con distintos materiales.
- *Caracterización de los materiales de partida.* Con el objeto de obtener unos valores de referencia obtenidos termogravimétricamente con los cuales poder comparar las características del sistema estudiado y tener un punto de partida desde el cual calcular la evolución de los parámetros térmicos, es necesaria una correcta caracterización de los materiales de partida.
- *Caracterización del sistema objeto de estudio.* La determinación de las propiedades de los materiales puede informar de la viabilidad y validez de poder incorporarlos a una cadena de producción, conociendo de este modo la vida útil del polímero.
- *Identificación de los modelos cinéticos que rigen los mecanismos de degradación.* El análisis de la degradación tanto de los materiales de partida como del sistema objeto de estudio nos permitirá un conocimiento más extenso de las reacciones e interacciones del polímero con el medio que provocan su degradación. Este punto es muy importante puesto que del conocimiento de los mecanismos de degradación se puede suscitar el interés tecnológico de añadir los aditivos más apropiados según el caso para impedir o retrasar la iniciación de estos procesos de degradación.

En la Figura 7.1 se muestra un cuadro-resumen del planteamiento expuesto para la correcta realización de esta investigación.

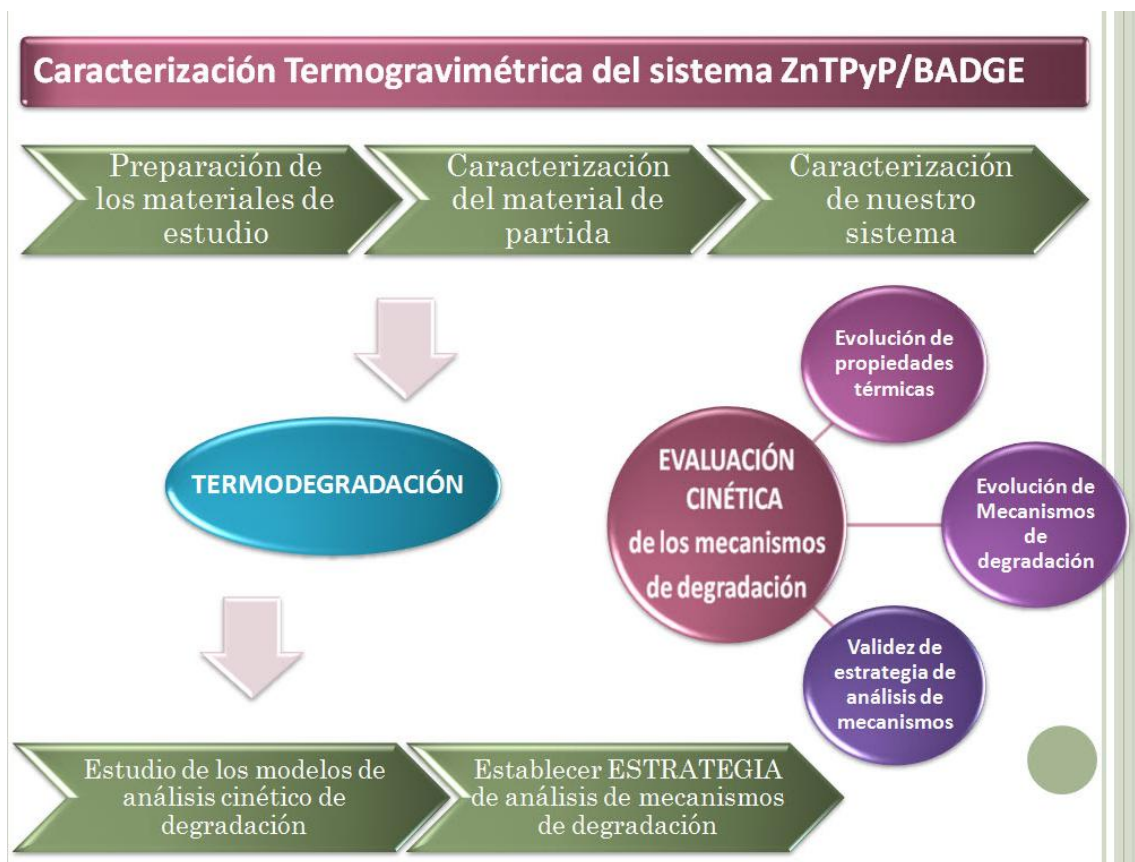


Figura 7.1 Esquema de la planificación desarrollada en el estudio termogravimétrico del sistema epoxídico ZnTPyP/BADGE

7.1. Procedimiento experimental

7.2.1. Caracterización de las curvas TG de los materiales de partida y del sistema BADGE n=0/ZnTPyP

El control de calidad y de propiedades de materiales plásticos requiere la determinación de unos valores patrón para cada uno de los parámetros de ensayo. Estos valores están supeditados al método de ensayo empleado. Por ello, de las experiencias realizadas a diferentes velocidades de calentamiento (β) entre 5 y 25° C/min con incrementos de 10 °C/min, se muestran los valores característicos del ensayo termogravimétrico de los materiales de partida y de nuestro sistema realizados con una *rampa de calentamiento de 10°C/min*, ya que a priori, con una velocidad de calentamiento baja, la evolución de la degradación térmica se produce con mayor independencia del método de medida, sin verse necesariamente afectado por el ensayo.

Como muestra la Figura 7.2, el sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/ZnTPyP exhibe una notable estabilidad térmica hasta 410°C. A dicha temperatura se pierde el 75% de la masa del material. El comportamiento térmico del monómero ZnTPyP muestra dos procesos: 1) la disociación del agua adsorbida (10%, <100°C) y 2) una rápida descomposición de las moléculas de ZnTPyP (12.61%, desde 480 hasta 593 °C) seguido de una pérdida continua de masa hasta 900°C. La resina epoxi se descompone/carboniza a una temperatura de 336°C.

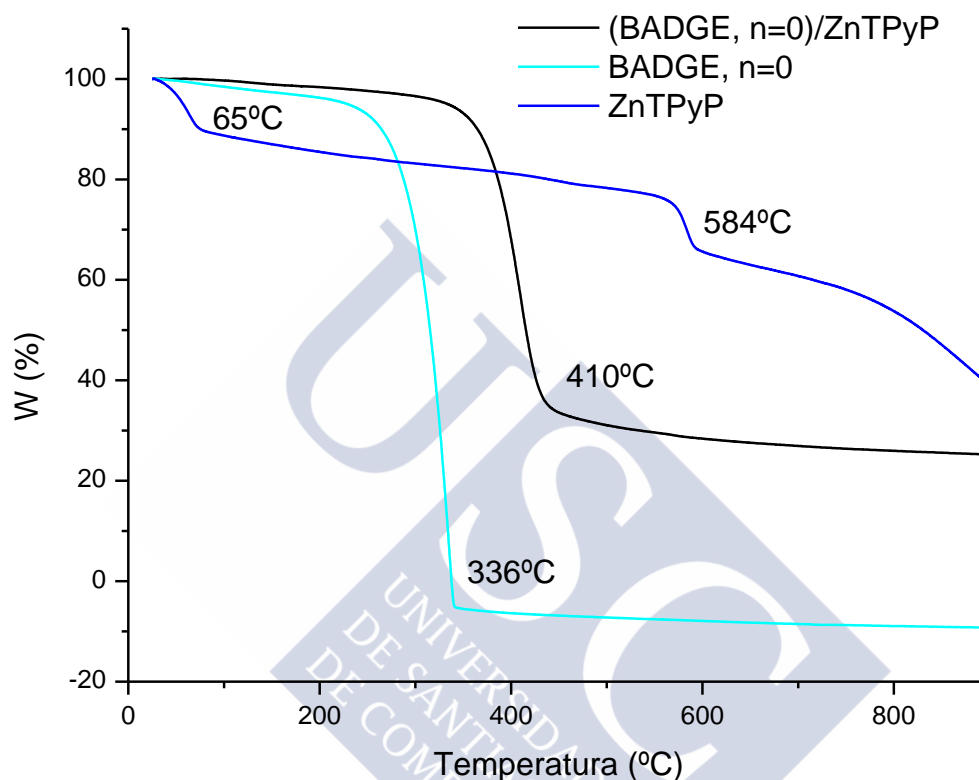


Figura 7.2 Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico BADGE, $n=0$ /ZnTPyP y de los productos de partida a 10 °C/min en atmósfera de N_2 .

7.2.2. Estudio de termodegradación del sistema BADGE $n=0$ /ZnTPyP

El estudio de termodegradación del sistema epoxídico BADGE $n=0$ /ZnTPyP se realizó a través de ensayos dinámicos. La resina y el agente entrecruzante se mezclaron homogéneamente en la proporción 9:1 y se curaron dinámicamente dentro del calorímetro. El material obtenido de esta forma se retiró de las cápsulas y se prepararon muestras de 4 mg de peso aproximadamente.

Los ensayos dinámicos se llevaron a cabo a las velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min en un intervalo de temperaturas de 0°C a 900°C. En la Figura 7.3 se muestran las gráficas de la pérdida de masa frente a la temperatura. Estas gráficas son curvas de tipo C [73], con un único escalón. Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. Las curvas termogravimétricas, tal y como muestra la figura citada, evolucionan hacia temperaturas mayores a medida que se aumentan las rampas de calentamiento.

De las curvas experimentales de la Figura 7.3 podemos obtener la información que recoge la Tabla 7.1 donde T_m es la temperatura del punto de inflexión o mínimo de la curva derivada (Figura 7.4).

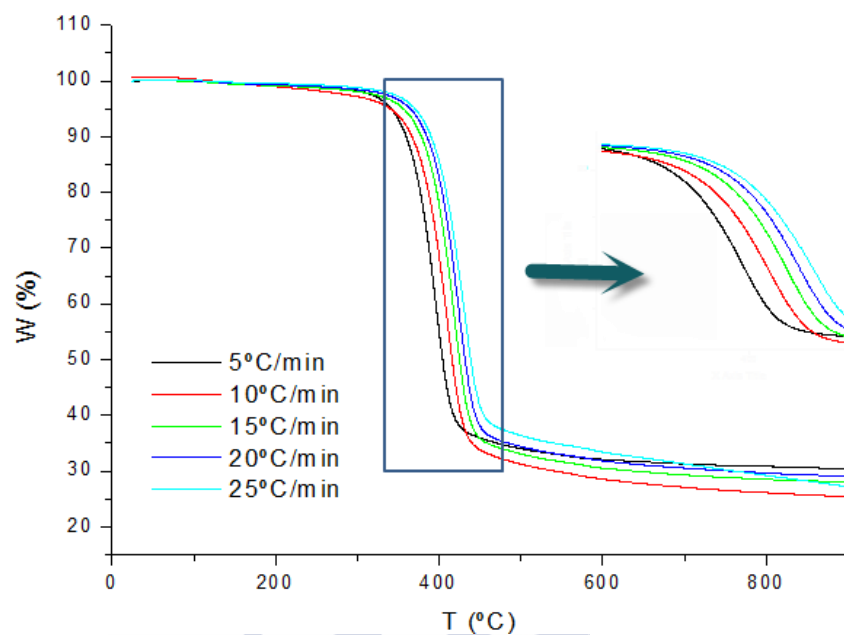


Figura 7.3. Evolución de las curvas experimentales de la pérdida de masa a las distintas velocidades de calentamiento.

Tabla 7.1. Temperatura de descomposición térmica a varias velocidades de calentamiento.

β (°C/min)	T_m (K)
5	670.4
10	683.5
15	691.9
20	696.5
25	708.2

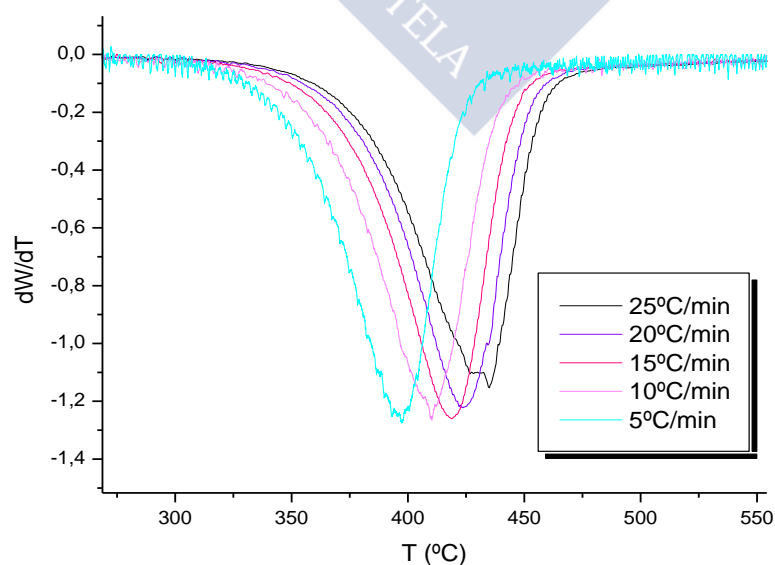


Figura 7.4. Derivadas de la pérdida de peso con respecto a la temperatura

7.3. Métodos cinéticos

El estudio de las cinéticas de degradación de los materiales poliméricos es de gran importancia a la hora de su *eliminación* (en el caso de materiales biodegradables) o su *recuperación* o reciclaje de los mismos (en el caso de materiales no biodegradables). Esta importancia recae en la posibilidad de aplicar ciertos aditivos o procesos que aceleren o favorezcan los mecanismos de degradación en el primer caso, o bien los protejan de acciones degradantes en el segundo caso. para aumentar su vida de uso útil.

La gran cantidad de metodologías empleadas para caracterizar las cinéticas de degradación de reacciones heterogéneas (degradación polimérica. caso que ocupa este trabajo) puede llevar a confusión acerca de la validez de cada método para un polímero dado. Por ello, se plantea la necesidad de establecer una *estrategia* que permita la evaluación de la validez de los métodos cinéticos. para intentar explicar el mecanismo de degradación térmica mediante la resolución del triplete cinético completo. O bien, si esto no es posible, caracterizarla mediante los valores de la energía de activación.

En la Figura 7.5 se expone la información que se extrae de cada uno de los métodos de análisis cinético que se han desarrollado en el capítulo 2. Los subíndices de cada uno de los parámetros que resuelve cada método se corresponden con las iniciales de los respectivos autores que propusieron cada uno de los métodos.



Figura 7.5 Resultados que aportan las distintas metodologías de análisis cinético

Se ha propuesto la estrategia analítica recogida en la figura 7.6 en la que, por un lado se explican los pasos que se deben seguir para obtener el triplete cinético de la degradación térmica del polímero estudiado; y por otro, se aplica el empleo de metodologías sencillas y operacionalmente rápidas que se proponen como alternativa de estudio, para ser evaluadas posteriormente.

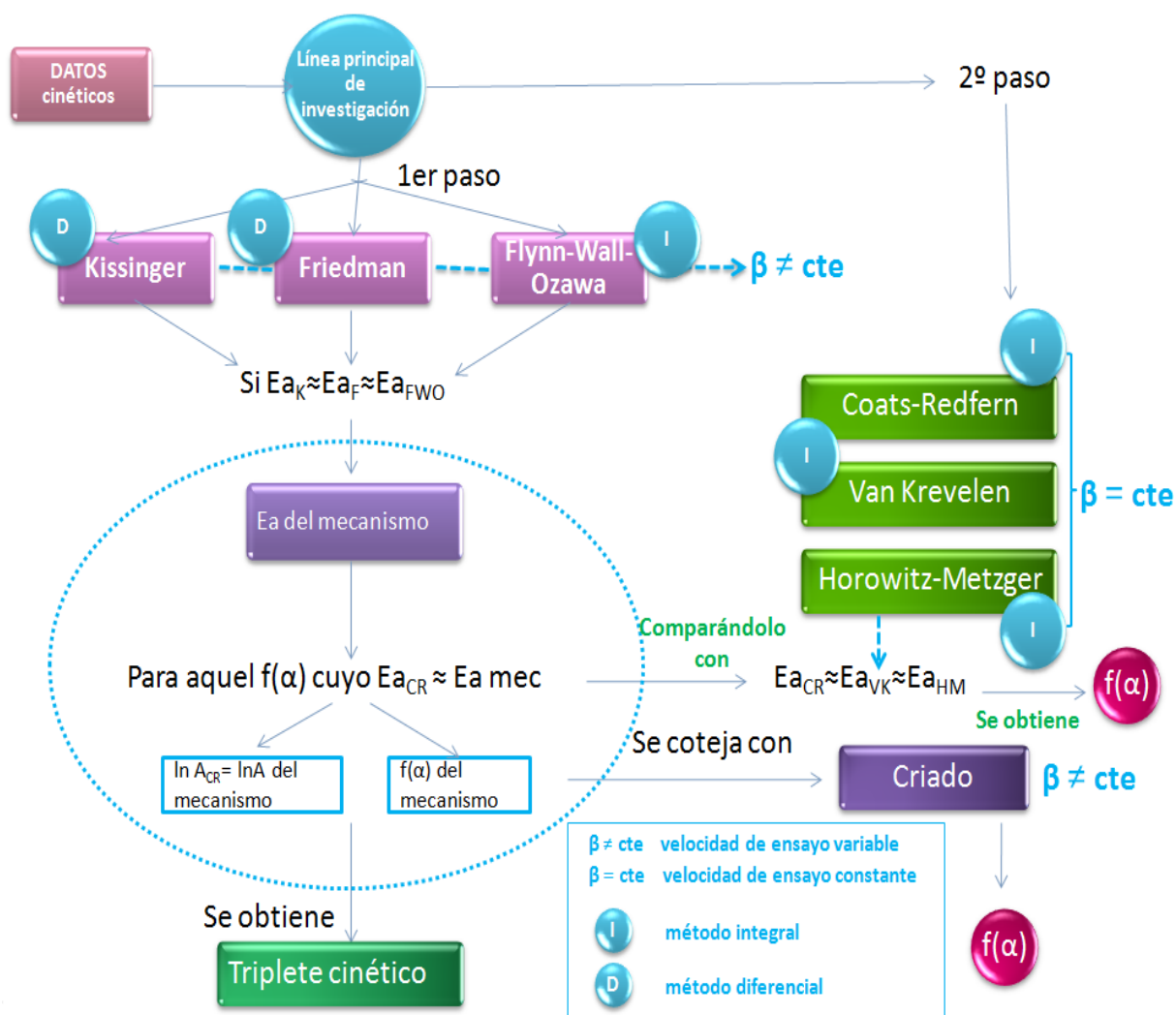


Figura 7.6 Estrategia de análisis cinético propuesta.

La mayoría de los métodos de análisis cinético se basan en la hipótesis de que a partir de un simple termograma se obtienen parámetros tan importantes como la energía de activación, el factor preexponencial y el orden de reacción.

La descomposición es uno de los fenómenos que pueden ocurrir cuando una muestra se somete a un proceso de calentamiento. Para poder determinar los parámetros cinéticos que caracterizan este cambio, es necesario realizar un estudio cinético [74]. Para ello, se define previamente la conversión α como:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (7.1)$$

donde m_i y m_f son, respectivamente, la masa inicial y final en un instante dado.

Los cambios de masa de la muestra pueden evaluarse como función de la temperatura (método dinámico) o como función del tiempo a temperatura constante (método isoterma). En los métodos dinámicos la temperatura aumenta, generalmente de forma lineal, de acuerdo a un programa de calentamiento.

Dado que hemos definido la conversión en función de la pérdida de masa, podemos concluir que el análisis termogravimétrico, en cualquiera de sus dos métodos (dinámico o isoterma), relaciona conversión, tiempo y temperatura y, consecuentemente, se podría “diseñar” un modelo cinético para describir la degradación térmica del sistema. El modelo matemático que se ha tenido en cuenta expresa la velocidad de reacción del estado sólido como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (7.2)$$

siendo α el grado de conversión, $k(T)$ la constante de velocidad y $f(\alpha)$ la función de dependencia del mecanismo de descomposición.

Dado que el cambio de masa es función de la temperatura, su efecto se introduce a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7.3)$$

donde A es el factor preexponencial, E es la energía de activación y R es la constante de los gases.

En este tipo de estudios [75-76] se cuestiona el empleo de la ecuación de Arrhenius aunque hay que destacar que los parámetros A y E son determinados experimentalmente, siendo muy difícil su interpretación teórica.

Combinando estas dos ecuaciones, la ecuación de la velocidad de la reacción puede escribirse en la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (7.4)$$

Conviene destacar que la velocidad depende también de la presión parcial de los gases originados en la termodegradación (gases producto), por lo que esta expresión debería incluir además una función de la presión [76]. Sin embargo, en la mayoría de los casos se trabaja con un flujo de gas inerte a presión constante con lo que la influencia de los gases producto puede ser despreciada.

Si la temperatura de la muestra se modifica de forma constante, es decir, si estamos trabajando en régimen dinámico, la variación en el grado de conversión puede ser analizada como función de la temperatura que, a su vez, es dependiente

del tiempo de calentamiento. En estos casos la ecuación de velocidad se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (7.5)$$

en la que se define $\alpha = dT/dt$ como la velocidad de calentamiento.

Si despejamos $d\alpha/dT$:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (7.6)$$

La combinación de las expresiones (7.4) y (7.6) conduce a :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (7.7)$$

Separando variables e integrando esta ecuación desde una temperatura inicial T_0 , que corresponde a una conversión α_0 , hasta una temperatura T_p con una conversión α_p obtenemos una expresión:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (7.8)$$

Para temperaturas iniciales pequeñas es razonable suponer que $\alpha_0=0$ y admitiendo que no existe reacción entre 0 y T_0 [77], se puede definir la función integral de conversión, $g(\alpha)$, en esta forma:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (7.9)$$

donde A , E y $g(\alpha)$ ó $f(\alpha)$ han de ser determinados experimentalmente.

En los polímeros, el proceso de degradación se comporta como una función sigmoideal o deceleratoria. En la Tabla 7.2 se presentan las expresiones de $g(\alpha)$ para los distintos mecanismos de estado sólido. Estas funciones se emplean satisfactoriamente [73, 76] en la estimación de los mecanismos de reacción a partir de curvas dinámicas [78]

Tabla 7.3 Clasificación de los mecanismos de estado sólido.

modelo	Forma diferencial $f(\alpha) = 1/k d\alpha/dt$	Forma integral $g(\alpha) = kt$
Curvas sigmoidales. Modelos de Nucleación y crecimiento		
Avrami-Erofeyev (A ₂)	$2 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$
Avrami-Erofeyev (A ₃)	$3 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$
Avrami-Erofeyev (A ₄)	$4 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$
Curvas deceleratorias		
Modelos de contracción geométrica		
Contracción del área (R ₂)	$2 \cdot (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]$
Contracción del volumen (R ₃)	$3 \cdot (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$
Modelos de difusión		
Difusión unidimensional (D ₁)	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Difusión bidimensional (D ₂)	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
Difusión tridimensional (D ₃) Ecuación de Jander	$\left[3 \cdot (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\right] / \left[2 \cdot (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$	$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2$
Difusión tridimensional (D ₄) Ecuación de Ginstling-Brounshtein	$3 / \left[2 \cdot \left((1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1\right)\right]$	$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
Modelos de orden de reacción		
Movimiento unidimensional (F ₀ / R ₁)	1	α
Nucleación aleatoria alrededor de un núcleo (F ₁)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Nucleación aleatoria alrededor de dos núcleos (F ₂)	$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{1-\alpha} - 1$
Nucleación aleatoria alrededor de tres núcleos (F ₃)	$(1-\alpha)^3$	$\left(\frac{1}{2}\right) \cdot \left(\frac{1}{(1-\alpha)^2} - 1\right)$

^ak constante de integración

En los ensayos dinámicos, la pérdida de masa se realiza de acuerdo a un programa controlado de temperaturas. Los métodos dinámicos se dividen en métodos diferenciales o integrales según se basen en la ecuación general de velocidad o en su forma integrada respectivamente.

7.3.1. Métodos Isoconversionales

Método de Kissinger

El análisis de los cambios de masa, producidos como consecuencia de variar la velocidad de calentamiento, es la base de los métodos diferenciales más poderosos para el estudio y determinación de parámetros cinéticos. Uno de los más utilizados es el método de Kissinger[79], que utiliza el punto de inflexión del termograma para la determinación de la energía de activación.

Kissinger diferenció la ecuación general de velocidad y obtuvo:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E\beta}{RT^2} \cdot \frac{d\alpha}{dt} + A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f'(\alpha) \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \left[\frac{E\beta}{RT^2} + A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f'(\alpha) \right] \frac{d\alpha}{dt} \quad (7.10)$$

Particularizando la ecuación anterior para el punto de inflexión a la temperatura T_m a la cual ocurre la máxima degradación:

$$0 = \frac{E\beta}{RT_m^2} + A \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot f'(\alpha_m) \quad (7.11)$$

Reordenando y tomando logaritmos, la ecuación adopta la forma:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m) \cdot \frac{AR}{E}\right] \quad (7.12)$$

de modo que si se representa $\ln(\beta/T_m^2)$ frente al inverso de la temperatura puede obtenerse la energía de activación a partir de la pendiente de la recta.

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta/T_m^2)$ frente a $(1/T)$ se puede determinar la energía de activación del proceso de termodegradación. El valor de la energía de activación obtenida para este sistema es **163±17** kJ/mol (Figura 7.7)

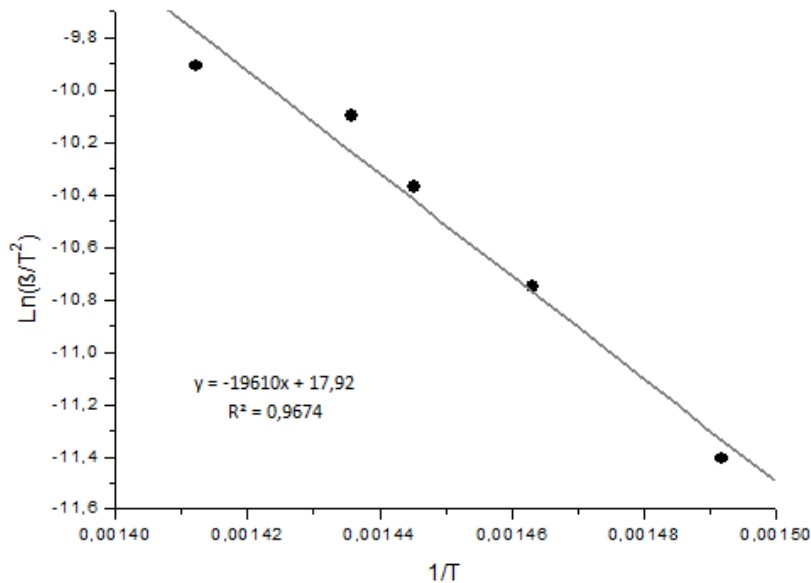


Figura 7.7 Cálculo de la E_a según el método de Kissinger

El método de Kissinger se puede utilizar independientemente de la función de conversión, es decir, no es necesario conocer el orden de reacción, n , para determinar la energía de activación. Esto se comprueba fácilmente ya que consideramos que el comportamiento general de los polímeros obedece a una función tipo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ y repitiendo el proceso matemático anterior, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n \quad (7.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\alpha}{dT^2} &= \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{E}{RT^2} \cdot (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1-\alpha)^{n-1} \cdot n \cdot \frac{d\alpha}{dT} = \\ &= \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{E}{RT^2} \cdot (1-\alpha) - \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{(1-\alpha)^n}{(1-\alpha)} \cdot n \cdot \frac{d\alpha}{dT} \end{aligned} \quad (7.14)$$

$$\frac{d\alpha^2}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (7.15)$$

En el punto de inflexión se anula la segunda derivada, de modo que:

$$\frac{E}{RT^2} = \frac{n}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (7.16)$$

A la temperatura de degradación máxima esta expresión se escribe como:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{n}{1-\alpha_m} \cdot \frac{d\alpha}{dT_m} \quad (7.17)$$

de modo que si conocemos n también podremos conocer E ya que $d\alpha/dT_m$, α_m y T_m son datos experimentales evaluables a partir de ensayos termogravimétricos.

Combinando las ecuaciones (7.14) y (7.17) para α_m :

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot (1-\alpha)^n \cdot \frac{n}{1-\alpha_m} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot n \cdot (1-\alpha)^{n-1} \quad (7.18)$$

Para un valor determinado de n , $(1-\alpha_m)$ es constante, por lo que reordenando:

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{AR}{E} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot n \cdot (1-\alpha)^{n-1} \quad (7.19)$$

y tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E} \cdot n \cdot (1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E}{RT_m} \quad (7.20)$$

De este modo se comprueba que no es necesario conocer previamente el mecanismo de reacción. Criado y Ortega [80] determinan la influencia de la cinética de la reacción y el error en el cálculo de la energía de activación utilizando este método. La principal ventaja del método de Kissinger es poder determinar la energía de activación sin previo conocimiento del orden de reacción.

Método de Friedman [81]

Partiendo de la ecuación (7.7) aplicando logaritmos y reordenando, queda:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(f(\alpha) \cdot A) - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7.21)$$

De la correlación gráfica surge una recta de cuya pendiente se extrae la energía de activación (Figura 7.8).

Si se supone una cinética de reacción de tipo $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, puede obtenerse un valor para el orden de reacción n aparente, es decir, en el caso de que la degradación siguiera esta cinética, n representaría el orden de reacción. Asimismo, también puede darse un valor para el factor pre-exponencial. Estos cálculos se realizan después de haber realizado el ajuste lineal representado en la ecuación (7.21) y se trabaja sobre el valor de la ordenada en el origen (ord), cuyo valor se ha obtenido previamente:

$$(ord) = \ln(f(\alpha) \cdot A) \xrightarrow{f(\alpha) = (1 - \alpha)^n} [ord]_y = n \cdot [\ln(1 - \alpha)]_x + \ln A$$

y de este modo se tiene el orden de reacción aparente a partir de la pendiente y el término pre-exponencial del corte de la línea de ajuste con el eje de ordenadas.

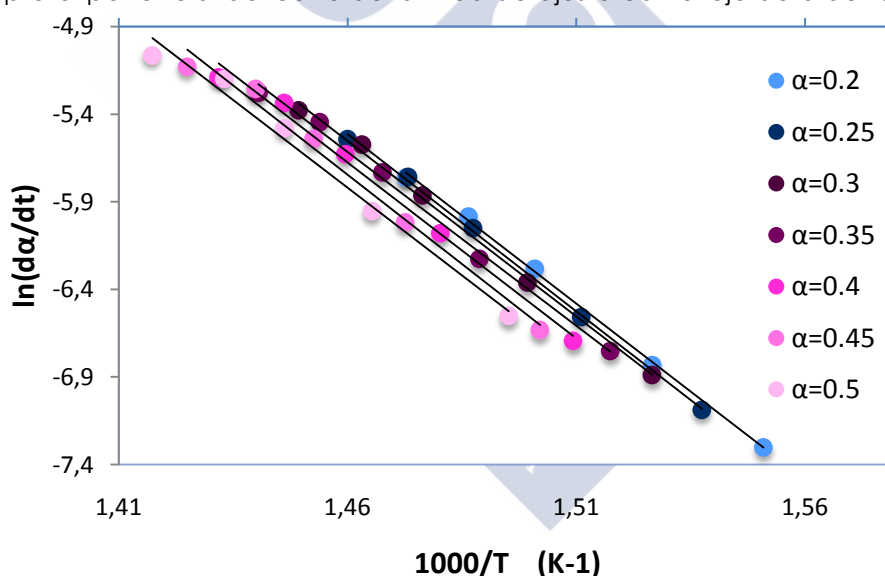


Figura 7.8 Cálculo de la energía de activación según el método de Friedman.

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 7.4).

Tabla 7.4 Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Friedman

α	E_a (kJ/mol)	R^2
0,2	166,8±0,2	0,999
0,25	168,5±0,2	0,999
0,3	166,7±0,2	0,997
0,35	165,0±0,2	0,995
0,4	166,7±0,2	0,992

0,45	169,3±0,2	0,987
0,5	166,2±0,2	0,985

Analizando la tabla anterior podemos concluir que a una conversión del 35% se obtiene la energía de activación más próxima al método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Friedman es **167.0±0.2 kJ/mol**. En la Figura 7.8 se observan líneas casi paralelas. Como comentamos anteriormente a partir de este método también es posible calcular el orden de reacción a partir de la ordenada en el origen. En la Tabla 7.5 se pueden ver los resultados obtenidos para el triplete cinético por este método. Este método sugiere un mecanismo de termodegradación de orden de reacción igual a 1.

Tabla 7.5 Triplete cinético por el método de Friedman

Triplete cinético	
E_a (kJ/mol)	167,0±0,2
A	2.7×10 ¹⁰
n	0.9

Método de Flynn-Wall-Ozawa.[82-83]

En los casos en los que la muestra se calienta a una velocidad constante se verifica que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (7.22)$$

Como ya se describió en el apartado anterior, mediante una serie de consideraciones se llegaba a la ecuación 7.9. La resolución de esta integral se simplifica notablemente introduciendo la variable x definida como:

$$x = \frac{E}{RT}$$

Despejando T y diferenciando:

$$T = \frac{E}{Rx} \quad (7.23)$$

$$dT = -\frac{E}{Rx^2} dx \quad (7.24)$$

Dado que introducimos una nueva variable, también debemos cambiar los límites de integración:

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow x \rightarrow \infty$$

$$T \rightarrow T \Rightarrow x \rightarrow \frac{E}{RT}$$

para poder reescribir la integral de la siguiente forma:

$$g(\alpha) = \int_{\infty}^x \frac{A}{\beta} \cdot \left(-\frac{E}{R} \right) \cdot \frac{e^{-x}}{x^2} \cdot dx = \frac{AE}{\beta R} \cdot p(x) \quad (7.25)$$

dónde $p(x) = \int_{\infty}^0 \frac{e^{-x}}{x^2} dx$. Esta nueva integral puede ser evaluada para varios valores de x y en la bibliografía existen varias aproximaciones [84-85]. Una de las series más comúnmente utilizadas para la estimación de $p(x)$ es la expansión de Schlömlich, utilizada con buenos resultados por Doyle.

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{(1+x)x} = \left(1 - \frac{1}{x+2} + \frac{2}{(x+2)(x+3)} - \frac{3}{(x+2)(x+3)(x+4)} + \dots \right) \quad (7.26)$$

Doyle considera suficiente tomar sólo los dos primeros términos de cada serie. con lo que:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \quad (7.27)$$

y comprobó que para $x > 20$ y tomando logaritmos podía expresar $p(x)$ como:

$$\log_{10} p(x) \approx -2.315 - 0.457x \quad (7.28)$$

Flynn y Wall, por un lado, y Ozawa por otro. desarrollaron un método en el que usaban la aproximación de Doyle [86] para, sin necesidad de conocer el orden de reacción, poder determinar la energía de activación. Según esto la ecuación 7.9 se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \cdot \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \quad (7.29)$$

Si tomamos logaritmos y reordenamos:

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \quad (7.30)$$

De este modo se puede representar $\log \beta$ frente al inverso de la temperatura absoluta y obtener E como la pendiente del ajuste lineal.

Debido a que la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa se deduce utilizando la aproximación de Doyle, se utilizan las conversiones entre el 20-50 %. que son los límites permitidos por dicha aproximación. En la Figura 7.9 se muestran los ajustes de esta ecuación a las distintas conversiones.

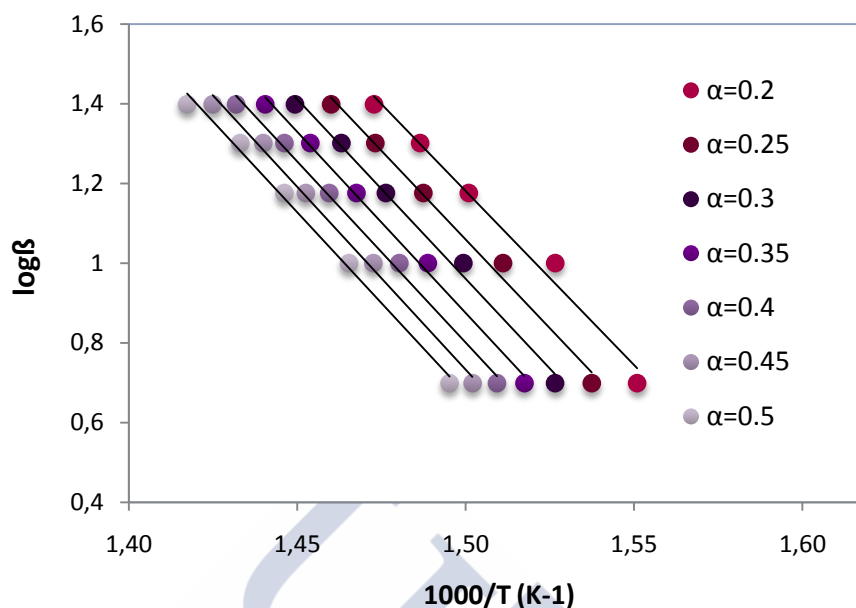


Figura 7.9 Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 7.6).

Tabla 7.6 Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

α	E_a (kJ/mol)	R^2
0.2	159 ± 11	0.985
0.25	162 ± 9	0.991
0.3	164 ± 8	0.993
0.35	166 ± 6	0.996
0.4	165 ± 6	0.995
0.45	167 ± 7	0.995
0.5	166 ± 7	0.994

Analizando la tabla anterior podemos concluir que a una conversión del 30% se obtiene la energía de activación más próxima al método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **163 ± 8 kJ/mol**. En la Figura 7.8 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [72, 87] y sugiere un mecanismo de termodegradación simple.

Frente a otros, estos tres últimos métodos tienen la ventaja de no necesitar el conocimiento del mecanismo de reacción para la determinación de la energía de activación. Muchos autores [88] utilizan estos métodos basados en el análisis de resultados experimentales como referencia para la determinación del mecanismo de reacción mediante métodos integrales o de iteración. Para nuestro estudio tomaremos

como referencia el método de Kissinger por tratarse de un método diferencial que no necesita ningún tipo de aproximación para la resolución de la cinética de reacción.

7.3.2. Métodos Integrales

Estos métodos tratan de dar una estimación aproximada de la ecuación 9. Aunque existen muchos métodos de este tipo, en este trabajo se hará referencia a los de Flynn-Wall-Ozawa,[82-83] Coats-Redfern, [89] Horowitz-Metzger [90] y Van Krevelen [91].

Método de Coats-Redfern [89].

Para resolver la integral de temperatura, Coats y Redfern sugieren una expansión asintótica, de modo que la ecuación integral se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7.31)$$

Tomando logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AR}{\beta E} + 2 \ln T + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (7.32)$$

Suponiendo que $\ln(1-2RT/E)$ tiende a cero para las condiciones de trabajo empleadas ($x > 20$), podemos escribir:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (7.33)$$

Para cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido, presentes en la tabla anterior, se puede definir una $g(\alpha)$, a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para conversiones comprendidas entre 0.2 y 0.35. Una vez conocidas las funciones $g(\alpha)$ podremos hacer el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación a cada velocidad de calentamiento. Las Tablas 7.7 (a-e) muestran los valores de estos parámetros.

Tabla 7.7.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5$ °C/ min.

	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
A2	65.8 ± 1.1	0.998
A3	40.2 ± 0.8	0.998
A4	27.4 ± 0.6	0.998
R1	113.3 ± 3.7	0.995
R2	127.4 ± 3.0	0.997
R3	132.4 ± 2.8	0.998
D1	237.6 ± 7.4	0.995

D2	255.7±6.5	0.997
D3	275.8±5.5	0.998
D4	262.4±6.2	0.997
F1	142.7±2.2	0.999
F2	176.9±1.1	0.999
F3	215.7±3.2	0.998

Tabla 7.7.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	63.1±0.5	0.999
A3	38.3±0.3	0.999
A4	25.9±0.2	0.999
R1	109.0±2.3	0.998
R2	122.6±1.5	0.999
R3	127.4±1.3	0.999
D1	229.2±4.5	0.998
D2	246.7±3.6	0.999
D3	266.0±2.5	0.999
D4	253.1±3.2	0.999
F1	137.4±0.9	0.999
F2	170.3±2.5	0.999
F3	207.6±5.6	0.997

Tabla 7.7.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A1	68.8±0.6	0.9996
A2	42.1±0.4	0.9995
A3	28.7±0.3	0.9994
R1	118.3±2.8	0.9971
R2	133.0±2.1	0.9988
R3	138.2±1.8	0.9992
D1	248.0±5.7	0.9974
D2	266.8±4.7	0.9985
D3	287.7±3.5	0.9993
D4	273.8±4.3	0.9988
F1	148.9±1.2	0.9996
F2	184.4±2.0	0.9994
F3	208.3±5.4	0.9966

Tabla 7.7.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	69.0±1.3	0.9983

A3	42.2±0.9	0.9979
A4	28.7±0.7	0.9974
R1	118.6±4.0	0.9945
R2	133.4±3.3	0.9970
R3	138.6±3.0	0.9976
D1	248.7±7.9	0.9950
D2	267.7±7.1	0.9965
D3	288.7±6.1	0.9978
D4	274.7±6.7	0.9970
F1	149.4±2.6	0.9985
F2	185.2±1.8	0.9986
F3	225.8±3.7	0.9986

Tabla 7.7.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
A2	65.0±1.0	0.999
A3	39.5±0.7	0.998
A4	26.7±0.5	0.998
R1	112.3±3.4	0.995
R2	126.3±2.7	0.998
R3	131.3±2.4	0.998
D1	236.1±6.8	0.996
D2	254.1±5.9	0.997
D3	274.1±4.9	0.998
D4	260.8±5.6	0.998
F1	141.6±1.9	0.999
F2	175.6±1.3	0.999
F3	214.2±3.7	0.998

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**163±17 kJ/mol**), Friedman (**167.0±0.2 kJ/mol**) y Flynn-Wall-Ozawa (**163.1±8.1 kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos tres métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo F2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética de termodegradación es $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo F2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger.

Método de Van Krevelen y Horowitz-Metzger.[90-91]

Ambos métodos consideran una temperatura arbitraria, T_r , y después de una serie de aproximaciones y simplificaciones matemáticas para la función $p(x)$:

en el caso de Van Krevelen:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} \left(1 - \frac{T - T_r}{T_r} + \dots \right) \quad (7.34)$$

y en el caso de Horowitz-Metzger:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} \left(1 - \ln \frac{T}{T_r} + \dots \right) \quad (7.35)$$

llegan, respectivamente, a las expresiones:

$$\log g(\alpha) = \log B + \left(\frac{E}{RT_r} + 1 \right) \log T \quad (7.36)$$

donde

$$B = \frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{RT_r} + 1 \right)^{-1} \left(\frac{0.368}{T_r} \right)^{\frac{E}{T_r}}$$

y

$$g(\alpha) = e^{-\frac{E\theta}{RT_r^2}} \quad (7.37)$$

siendo

$$\theta = T - T_r.$$

Ambos métodos presentan el problema de que la elección de la temperatura de referencia es totalmente arbitraria. De forma más extendida [74], se elige la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima, es decir, la temperatura del pico de las curvas derivadas de los ensayos dinámicos o lo que es lo mismo, la temperatura del punto de inflexión en un barrido dinámico.

Estos métodos permiten determinar la energía de activación sin conocer previamente la cinética de termodegradación, a partir de la pendiente de la representación de $\ln g(\alpha)$ frente a la temperatura y de $\log g(\alpha)$ frente a $\log T$. Existe una contradicción aparente entre ambos métodos porque $\log g(\alpha)$ no puede ser simultáneamente una función lineal de T y de $\log T$. Por eso, Zsakó [92] recomienda el método integral de Coats-Redfern ya que, en todos los estudios analizados, muestra una linealidad igual o incluso mejor [93].

Según el método de Van Krevelen si representamos $\log g(\alpha)$ frente a $\log T$ podremos obtener, de la pendiente, la energía de activación. Estos ajustes lineales nos permiten construir las tablas siguientes:

Tabla 7.8.a. Método de Van Krevelen para $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$.

	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
A2	72.1 \pm 1.3	0.998
A3	46.2 \pm 0.9	0.998
A4	33.3 \pm 0.6	0.998
R1	120.0 \pm 4.0	0.995

R2	134.3 ±3.4	0.997
R3	139.3 ±3.1	0.998
D1	245.5 ±8.1	0.995
D2	263.8 ±7.3	0.996
D3	284.2 ±6.3	0.997
D4	270.6 ±6.9	0.997
F1	149.8 ±2.6	0.997
F2	184.3 ±1.1	0.999
F3	223.5 ±2.7	0.999

Tabla 7.8.b. Método de Van Krevelen para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	69.7 ±0.5	0.999
A3	44.6 ±0.4	0.999
A4	32.0 ±0.3	0.999
R1	116.3 ±2.6	0.998
R2	130.1 ±1.8	0.999
R3	135.0 ±1.6	0.999
D1	238.3 ±5.1	0.998
D2	256.0 ±4.2	0.998
D3	275.7 ±3.1	0.999
D4	262.5 ±3.8	0.999
F1	145.1 ±1.1	0.999
F2	178.5 ±2.0	0.999
F3	216.4 ±5.0	0.998

Tabla 7.8.c. Método de Van Krevelen par $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	75.3 ±0.8	0.999
A3	48.3 ±0.5	0.999
A4	34.8 ±0.4	0.999
R1	125.4 ±3.2	0.997
R2	140.2 ±2.4	0.998
R3	145.5 ±2.1	0.999
D1	256.5 ±6.4	0.997
D2	275.5 ±5.4	0.998
D3	296.7 ±4.3	0.999
D4	282.6 ±5.0	0.998
F1	156.4 ±1.6	0.999
F2	192.3 ±1.7	0.999
F3	233.1 ±4.6	0.998

Tabla 7.8.d. Método de Van Krevelen para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	75.3 ±1.5	0.998

A3	48.3 ±1.0	0.998
A4	34.8 ±0.7	0.998
R1	125.4 ±4.3	0.996
R2	140.3 ±3.7	0.997
R3	145.6 ±3.4	0.998
D1	256.6 ±8.6	0.995
D2	275.7 ±7.8	0.996
D3	296.9 ±6.8	0.997
D4	282.7 ±7.5	0.996
F1	156.5 ±2.9	0.998
F2	192.6 ±1.8	0.999
F3	233.6 ±3.3	0.999

Tabla 7.8.e. Método de Van Krevelen para $\beta=25$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	72.0 ±1.1	0.998
A3	46.0 ±0.8	0.998
A4	33.0 ±0.6	0.998
R1	120.0 ±3.8	0.995
R2	134.3 ±3.1	0.997
R3	139.3 ±2.8	0.998
D1	245.9 ±7.6	0.996
D2	264.2 ±6.7	0.997
D3	284.6 ±5.7	0.998
D4	271.0 ±6.4	0.997
F1	149.8 ±2.3	0.998
F2	184.4 ±1.1	0.999
F3	223.7 ±73.2	0.999

Se observa que la energía de activación más próxima a la del método de Kissinger se obtiene a la velocidad de 10°C/min y para un mecanismo de estado sólido F2. De esto se deduce que nuestro sistema se aproxima mejor a una cinética de termodegradación de tipo: orden de reacción 2. De igual forma, las tablas siguientes (7.9. a-e) presentan las energías de activación calculadas por el método de Horowitz-Metzger.

Tabla 7.9.a. Método de Horowitz-Metzger para $\beta=5$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	78.4 ±1.5	0.998
A3	52.3 ±1.0	0.998
A4	39.2 ±0.8	0.998
R1	126.7 ±4.4	0.994
R2	141.2 ±3.8	0.996
R3	146.3 ±3.5	0.997
D1	253.5 ±8.8	0.994
D2	272.0 ±8.1	0.996

D3	292.5 ±7.1	0.997
D4	278.8 ±7.7	0.996
F1	156.8 ±3.0	0.998
F2	191.8 ±31.4	0.999
F3	231.4 ±2.2	0.999

Tabla 7.9.b. Método de Horowitz-Metzger para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	76.4 ±0.7	0.999
A3	51.0 ±0.5	0.999
A4	38.2 ±0.3	0.999
R1	123.6 ±2.9	0.997
R2	137.7 ±2.2	0.998
R3	142.6 ±1.9	0.999
D1	247.3 ±5.9	0.997
D2	265.3 ±5.0	0.998
D3	285.2 ±3.8	0.999
D4	271.9 ±4.6	0.998
F1	152.9 ±1.4	0.999
F2	186.8 ±1.6	0.999
F3	225.2 ±4.4	0.998

Tabla 7.9.c. Método de Horowitz-Metzger para $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	82.0 ±1.0	0.999
A3	54.6 ±0.6	0.999
A4	41.0 ±0.5	0.999
R1	132.5 ±3.6	0.996
R2	147.6 ±2.8	0.998
R3	152.9 ±2.5	0.998
D1	265.1 ±7.2	0.996
D2	284.4 ±6.2	0.997
D3	305.8 ±5.1	0.998
D4	291.5 ±5.8	0.998
F1	163.9 ±1.9	0.999
F2	200.3 ±1.3	0.999
F3	241.6 ±4	0.998

Tabla 7.9.d. Método de Horowitz-Metzger para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	81.8 ±1.7	0.998
A3	54.5 ±1.1	0.998
A4	40.9 ±0.8	0.998

R1	132.2 ±4.7	0.994
R2	147.2 ±4.1	0.996
R3	152.5 ±3.8	0.997
D1	264.3 ±9.4	0.994
D2	283.6 ±8.6	0.995
D3	305.1 ±7.7	0.997
D4	290.8 ±8.3	0.996
F1	163.6 ±3.3	0.998
F2	200.0 ±2.0	0.999
F3	241.3 ±2.8	0.999

Tabla 7.9.e. Método de Horowitz-Metzger para $\beta=25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
A2	79.1 ±1.4	0.998
A3	52.7 ±0.9	0.998
A4	39.6 ±0.7	0.998
R1	127.9 ±4.2	0.995
R2	142.4 ±3.5	0.997
R3	147.6 ±3.3	0.997
D1	255.7 ±8.4	0.995
D2	274.4 ±7.6	0.996
D3	295.1 ±6.6	0.997
D4	281.3 ±7.3	0.997
F1	158.2 ±2.7	0.998
F2	193.4 ±1.2	0.999
F3	233.4 ±2.7	0.999

Horowitz-Metzger propone obtener esta energía de activación a partir de los ajustes lineales de $g(\alpha)$ frente a T , en los que también se observa que el mecanismo deceleratorio es el que mejor representa el comportamiento de termodegradación del sistema epoxídico estudiado.

De nuevo podemos concluir que nuestro sistema se ajusta a un mecanismo de reacción de tipo F_n . La Tabla 7.10 muestra los valores de las energías de activación obtenidas por cada método para el mecanismo F_n a las distintas velocidades de calentamiento.

Tabla 7.10 Valores de E_a obtenidos utilizando los distintos métodos cinéticos.

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$E_a(\text{kJ/mol})$ Coats-Redfern	$E_a(\text{kJ/mol})$ Van Krevelen	$E_a(\text{kJ/mol})$ Horowitz-Metzger
5	176.9±1.1 (F2)	149.8±2.6 (F1)	156.8±3.0 (F1)
10	170.3±2.5 (F2)	178.5±2.0 (F2)	152.9±1.4 (F1)
15	148.9±1.2 (F1)	156.4±1.6 (F1)	163.9±1.9 (F1)
20	149.4±2.6 (F1)	156.5±2.9 (F1)	163.6±3.3 (F1)
25	175.6±1.3 (F2)	149.8±2.3 (F1)	158.2±2.7 (F1)

Aunque por todos los métodos integrales utilizados se ha observado que nuestra cinética de termodegradación se asemeja a un mecanismo deceleratorio del

tipo F_n . Para corroborarlo, utilizaremos el método propuesto por Criado *et al* [73] para la determinación del mecanismo de reacción.

7.3.3. Método de Criado para la determinación del mecanismo de reacción

Este método alternativo propuesto por Criado [73] se basa en construir, a partir de una función determinada, las curvas maestras o curvas características, que son independientes de las condiciones experimentales. La energía de activación puede determinarse a partir de medidas dinámicas sin conocer previamente el mecanismo de reacción, es decir, utilizando los métodos de Kissinger o Flynn-Wall-Ozawa. Se define la función:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha/dt}{\beta} \cdot \pi(x) \cdot T \quad (7.38)$$

en donde la función $\pi(x)$ es una aproximación de la integral de la temperatura [94] que no puede expresarse de forma analítica simple. En este trabajo se utiliza la cuarta expresión racional de Senum y Yang, que da errores menores que 10⁻⁵% para $x=20$:

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (7.39)$$

Si consideramos la ecuación cinética general (ecuación 7.2) y su forma integrada (ecuación 7.8) podemos reescribir la ecuación 7.37 como:

$$Z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (7.40)$$

Esta ecuación se utiliza para obtener las curvas maestras (en función del grado de conversión) correspondientes a los distintos modelos presentados en la tabla de los mecanismos de estado sólido y luego compararlas con la función $Z(\alpha)$ obtenida a partir de valores experimentales mediante la ecuación (7.38).

Esto permite conocer el mecanismo de reacción del proceso de estado sólido seguido por la cinética de termodegradación de nuestro sistema.

Para la determinación de la función $Z(\alpha)$ experimental se elige la velocidad de calentamiento que proporciona valores de la energía de activación más próximos a los obtenidos por Kissinger, y las temperaturas y las energías de activación del método de Flynn-Wall-Ozawa. Con todo ello, se construye la tabla 7.11 :

Tabla 7.11 Cálculo de la función $Z(\alpha)$ experimental

α	E_a (kJ/mol)	$Z(\alpha)$
0.2	158.9	0.26
0.25	162.1	0.31
0.3	163.8	0.36
0.35	165.5	0.40
0.4	165.2	0.43

0.45	167.1	0.46
0.5	166.0	0.48

La Figura 7.10 muestra que todas las curvas, correspondientes a los distintos modelos, están bien diferenciadas a partir de un cierto valor α , si bien en el caso de los polímeros, debido a que los valores de α estudiados suelen ser bajos, la definición de las curvas nos permite asegurar que es de tipo F_n , (como ya habíamos supuesto al analizar los diferentes métodos integrales), aunque es insuficiente para llegar a concretar de cuál de ellos se trata.

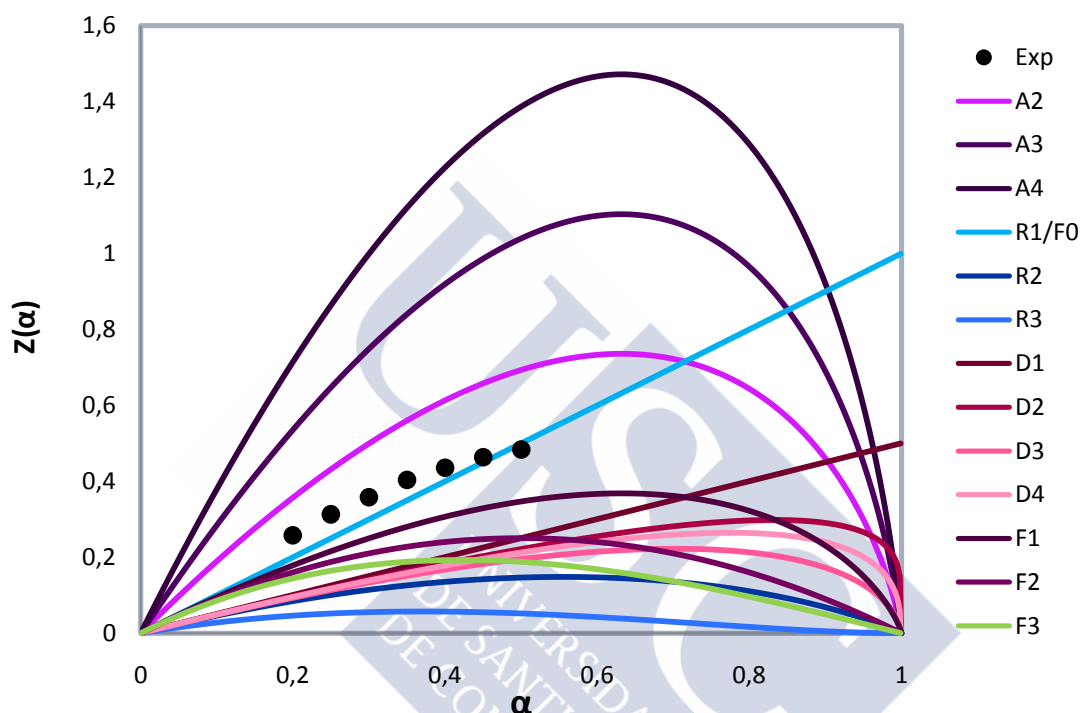


Figura 7.10 Curvas maestras $Z(\alpha)$ frente a la conversión

Los modelos basados en el orden de reacción son los modelos más sencillos, ya que son similares a los utilizados en las cinéticas homogéneas. En estos modelos, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración, a una cantidad o a la fracción restante de reactivo(s) elevado a una potencia determinada (entera o fraccionaria), que es el orden de reacción. Los modelos basados en el orden de reacción derivan de la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (7.41)$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción, k es la constante de velocidad, y n el orden de reacción.

- Si $n=0$ en la ecuación (40), se obtiene el modelo de orden cero (F0 / R1) modelo y dicha ecuación se convierte en :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \quad (7.42)$$

Después de separar las variables e integrar, la ecuación (7.41) se convierte en

$$\alpha = kt \quad (7.43)$$

- Si $n = 1$ en la ecuación (7.41), se obtiene el modelo de primer orden (F1) y la ecuación (7.41) se convierte en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha) \quad (7.44)$$

Después de separar las variables e integrar, la ecuación (7.44), conduce a la expresión integral de primer orden:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \quad (7.45)$$

El modelo de primer orden, también llamado modelo Mampel [95-96], es un caso especial de los modelos Avrami-Erofeyev (A) donde $n=1$. Del mismo modo se pueden obtener, el de segundo orden ($n=2$) y el de tercer orden ($n=3$) (Tabla 7.2). Lopes *et al* [96] han demostrado que la descomposición de gadolinio (III) sigue un modelo de orden cero. La oxidación térmica del silicio poroso [97] y la desorción de la 2-feniletilamina (PEA) de las superficies de sílice [98], mostraron un comportamiento de un modelo de primer orden.

En nuestro caso para llegar a concretar de cuál de ellos se trata sería necesario diseñar mecanismos de estado sólido específicos que permitieran conocer el comportamiento del sistema epoxídico utilizado en todo el rango de conversiones.

7.4. Predicción del tiempo de vida medio considerando el mecanismo de reacción.

La predicción del tiempo de vida media es una técnica usualmente utilizada en la industria para conocer el comportamiento probable de materiales nuevos a lo largo del tiempo [99]. La filosofía de la predicción del tiempo de vida media se basa en identificar la reacción crítica que limita la vida de un material, estudiando la cinética de dicha reacción a altas temperaturas, donde la reacción es más rápida. Finalmente, se utilizan las expresiones de las propiedades cinéticas y se extrapolan las cinéticas a tiempos de reacción mucho más largos a temperaturas mucho más bajas a las cuales la muestra estará en servicio. Obviamente, por extrapolación de las cinéticas a temperaturas más altas también podemos encontrar los tiempos de vida más cortos.

En los estudios como los que presentamos en esta memoria, se acepta que el análisis termogravimétrico, con sus parámetros cinéticos, es suficiente para determinar el tiempo de vida del material. Sin embargo, es necesario ser consciente de que, dado que los materiales elegidos son termoestables y la técnica analizada es la de pérdida de masa, la vida útil de un material puede haber finalizado mucho antes de que pueda detectarse la misma. En estos casos habría que determinar la transición vítrea mediante DSC o DMA. A pesar de ello, la termogravimetría es una técnica apropiada para predecir el tiempo de vida media. Este tiempo se considera cuando se ha perdido el 5% de la masa inicial [100] o cuando se ha alcanzado el 5% de la conversión [101] en un experimento termogravimétrico.

Puede determinarse el tiempo de vida media una vez conocido el mecanismo de reacción, sin más que utilizar la expresión de $g(\alpha)$ del mecanismo de estado sólido

correspondiente, a partir de la energía de activación y el factor pre-exponencial calculados a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa. La constante de velocidad puede deducirse a partir de la ecuación de Arrhenius como una función de la temperatura.

El estudio de la cinética de termodegradación del sistema BADGE/ZnTPyP confirma que el sistema epoxi sigue un mecanismo F_n . La ecuación que define este proceso de estado sólido es una ecuación tipo Arrhenius, es decir,

$$-\ln(1 - \alpha)^n = kt$$

Teniendo en cuenta que la vida media se define como el tiempo necesario para alcanzar el 5% de la conversión, la ecuación para la determinación de la vida media una vez conocido el mecanismo de reacción es la siguiente:

$$t = \frac{g(0.05)}{k} \quad (7.45)$$

que sugiere representar los valores del tiempo de vida medio como una función de la temperatura. En las Figuras 7.11 y 7.12 se muestra esta representación.

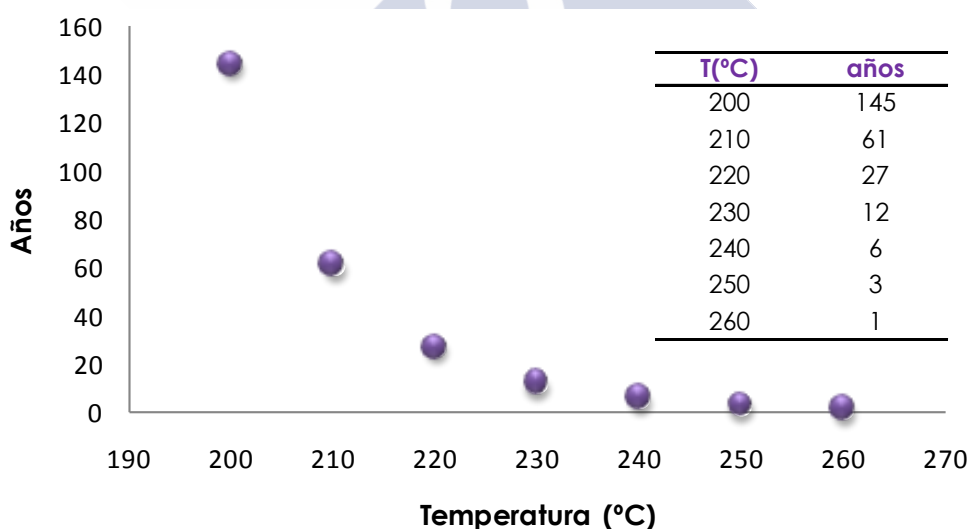


Figura 7.11. Tiempo de vida media en función de la temperatura para el sistema BADGE, $n=0$ /ZnTPyP. Calculado para el mecanismo F1

En esta Figura 7.11, usando el mecanismo F1, se puede observar que el material no debe ser utilizado a temperaturas superiores a los 260°C, ya que su vida media sería tan solo de un año, y desde el punto de vista industrial no sería rentable.

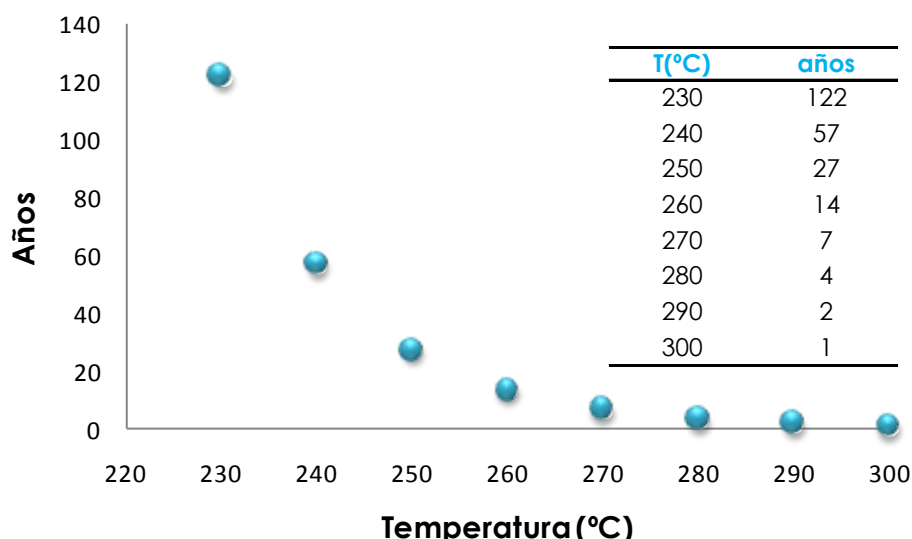


Figura 7.12. Tiempo de vida media en función de la temperatura para el sistema BADGE, $n=0$ /ZnTPyP. Calculado para el mecanismo F2

Si usamos para la determinación de la vida media el mecanismo F2 (Figura 7.12) se puede observar que el material no debe ser utilizado a temperaturas superiores a los 300°C. Como puede verse el cambio de mecanismo de estado sólido de F1 a F2 no supone una variación apreciable en la vida media del material

En la Tabla 7.12 se puede ver el tiempo de vida media de otros sistemas epoxídicos. Los sistemas con diaminas muestran una menor estabilidad térmica, duran menos a elevadas temperaturas. Según este parámetro las resinas aquí propuestas serían más duraderas, propósito u objetivo planteado al comienzo de esta investigación.

Tabla 2. Temperatura de descomposición para diferentes sistemas BADGE $n=0$ /agente de reticulación.

Agente reticulante	Temperatura de degradación (°C)	Tiempo de vida medio	Mecanismo	Ea (kJ/mol) Kissinger	Referencia
ZnTPyP	260/300	1 año	F_n	163±17	Este trabajo
m-XDA	200	0.82 min	R_n	204.4	[102-103]
DCH	150	<1 año	-	144.0	[104]

7.5. Discusión de las metodologías de análisis cinético

- Aunque los **métodos isoconversionales** sean los más costosos de ejecutar, tanto por tiempo de ensayo como operacional de análisis, los de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa son los más fiables y los que más información consistente pueden aportar. Por tanto, son los más aconsejados tanto para la caracterización individual como para la monitorización cualitativa de sus propiedades. El método de Kissinger sería el más inmediato a la hora de operar, ya que en este

caso no se escoge un rango de grados de conversión sobre los que focalizar el estudio, sino que la información de cada una de las experiencias viene recogida en un punto experimental. De ahí la facilidad en el tratamiento de datos, en comparación con el resto de métodos isoconversionales. Sin embargo, se observa que el ajuste de los datos experimentales no presenta un coeficiente de correlación tan elevado como en el caso de los métodos anteriores.

- Los **métodos de iteración** de modelos cinéticos son muy útiles para encaminar la investigación, de modo que se aconseja empezar cualquier tipo de análisis por estos métodos. Entre los métodos de Criado y Coats-Redfern, este último no presenta problemas de superposición de ecuaciones cinéticas de distintos modelos. En esta investigación se han empleado a posteriori para comprobar los resultados aportados por Friedman y Flynn-Wall-Ozawa. En este caso, el método de Criado no ha resultado ser de utilidad, mientras que el método de Coats-Redfern ha servido para completar el triplete cinético.

8. Calorimetría diferencial de barrido DSC

En esta parte del trabajo se aborda el estudio de la reacción de curado del sistema BADGE n=0/ZnTPyP mediante DSC. Se trata de buscar un modelo de reacción capaz de describir la reacción en todo el rango de conversión incluyendo el control por difusión observado para estos sistemas después de la vitrificación. Este modelo puede ayudar a caracterizar las reacciones dinámicas de estos sistemas entrecruzados y a entender mejor sus usos comerciales.

Antes de explicar con detalle el procedimiento experimental que se ha llevado a cabo, se presenta el modelo cinético escogido así como la justificación de su elección.

8.1. Modelo cinético

La cinética química contempla el estudio de la velocidad de las reacciones químicas, así como de las leyes que rigen esa velocidad. La elucidación de las leyes que rigen los procesos heterogéneos es compleja, lo cual queda de manifiesto en las discrepancias de los datos obtenidos y en la dificultad de reproducir y verificar los resultados. La cinética de procesos homogéneos ha sido extensamente estudiada y sus leyes han sido claramente formuladas obteniéndose una buena concordancia entre la teoría y los resultados experimentales. Es incuestionable que estas leyes han sido utilizadas para estudiar sistemas más complejos (por ejemplo, las reacciones heterogéneas), o bajo condiciones experimentales diferentes de las leyes de las que fueron derivadas (por ejemplo, el estudio de las reacciones bajo condiciones no isotérmicas).

A pesar de estas consideraciones, el estudio cinético de las reacciones de curado de resinas termoestables suele abordarse a partir de las leyes deducidas para procesos heterogéneos [94], que, a su vez, han sido expresadas a partir de las leyes que rigen los procesos homogéneos, con ciertas modificaciones y simplificaciones.

La cinética química está basada en el hecho experimental de que la velocidad de reacción en el estado de un sistema, a una P y T determinada, es una función sólo del estado. Con esta consideración, es posible iniciar el estudio cinético, con la ecuación básica de velocidad:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (8.1)$$

que relaciona la velocidad de reacción $d\alpha/dt$, a P y T constante, con una función que refleja la concentración de especies reactivas $f(\alpha)$, a través de la constante de velocidad k .

Experimentalmente, se ha comprobado que, para casi todas las reacciones homogéneas y muchas reacciones heterogéneas, existe una dependencia entre la constante de reacción y la temperatura, que sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (8.2)$$

donde E es la energía de activación, A el factor pre-exponencial o factor de frecuencia y R es la constante de los gases. Normalmente, E y A se toman independientes de la temperatura, si bien teorías más complejas conducen a expresiones similares a la de Arrhenius, excepto que E y A dependen de la temperatura. Cuando $E \gg RT$ (lo cual sucede en la mayoría de reacciones químicas), las dependencias de E y A son suficientemente pequeñas para que puedan ser despreciadas. La energía de activación puede entenderse como la barrera de energía que debe superarse para que una reacción tenga lugar, tanto si se trata de una reacción simple, de una reacción en varias etapas, como de una reacción controlada por difusión. $f(\alpha)$ es una función del grado de conversión de la reacción, que depende del mecanismo que rige la reacción. Las formas analíticas descritas de $f(\alpha)$, para las reacciones heterogéneas son muchas. Estas tienen lugar en varias etapas que transcurren con distinta rapidez, pudiendo interaccionar dando lugar a procesos complejos. Sin embargo, la velocidad de reacción depende, fundamentalmente, de los procesos más lentos que se superpongan.

Šesták y Berggren [105-107] plantearon la expresión más general para $f(\alpha)$ como:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (8.3)$$

en la que n , m y p son constantes que se escogen, según el modelo de reacción. Šesták y Berggren [105] indican los valores que deben tener las citadas constantes según el proceso dominante en la reacción. Las reacciones pueden ser controladas por el desplazamiento de la interfase entre reactivos y productos, por nucleación o bien por difusión.

Para el estudio de reacciones de curado en termoestables, la mayoría de investigadores [108-113] suelen tomar alguno de los dos siguientes mecanismos de reacción:

- el de orden n , que sigue la expresión:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8.4)$$

utilizado para reacciones de curado que se caracterizan por tener la máxima velocidad de reacción al inicio de la misma; n es el orden de reacción, por similitud con las reacciones homogéneas.

- el autocatalítico, que sigue la expresión:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (8.5)$$

utilizado para reacciones de curado que son autocatalíticas y que se caracterizan por tener la máxima velocidad de reacción entre un 30-40 % de la reacción; n y m suelen llamarse también órdenes de reacción.

Estos dos modelos corresponden a casos particulares de la ecuación (8.3). Por lo tanto, los valores de n y m tendrían que tener un significado fisicoquímico, representando el modelo de reacción y justificando cuál es el proceso dominante en la reacción.

Algunos autores [105-106, 114-115] han criticado la utilización de estos modelos, aduciendo que no tiene sentido hablar de orden de reacción en reacciones heterogéneas y que los parámetros E , A , n y m caracterizan un proceso complejo y no la reacción química propiamente dicha. Por eso, cuando se utilizan modelos como el de "orden n " y el autocatalítico, los parámetros cinéticos, calculados en ausencia del conocimiento de todos los procesos reactivos implicados, tienen únicamente, un significado formal para describir la naturaleza del curado, sin ningún significado fisicoquímico.

Tal como se ha comentado, la cinética de curado de resinas epoxi suele ser muy compleja, ya que intervienen muchos procesos reactivos simultáneamente. Aparte de esto, existen otros parámetros que aumentan la complejidad del estudio del curado de resinas epoxi, como son los fenómenos de la gelificación y la vitrificación, el paso de control cinético químico a control por difusión, en el avance del curado [109], y la posibilidad de formar distintas estructuras químicas o morfológicas [116].

Para estudiar este tipo de cinéticas, se puede utilizar la calorimetría DSC. Muchos autores [108, 111] han estudiado la cinética de curado de este tipo de materiales, utilizando experimentos isotérmicos y/o dinámicos con DSC, para obtener la curva de velocidad de reacción, después han ajustado los datos experimentales a un modelo válido para reacciones heterogéneas, normalmente utilizando las ecuaciones cinéticas llamadas autocatalíticas o de orden n . En estos modelos, se estudia toda la reacción de curado como un solo proceso cinético, sin tener en cuenta los distintos procesos reactivos, ni las distintas etapas por las que evoluciona el sistema. Los parámetros cinéticos, obtenidos en muchos casos, no tienen interpretación fisicoquímica y sólo son parámetros de ajuste.

Dentro de los métodos cinéticos empíricos por DSC, existe la posibilidad de obtener parámetros cinéticos utilizando modelos cinéticos experimentales, que no requieren el conocimiento de la ecuación de velocidad de reacción $f(\alpha)$ y que, únicamente, presuponen que, para un grado de conversión determinado, el proceso reactivo presenta el mismo mecanismo de reacción, independientemente de la temperatura de curado. En este capítulo utilizaremos estos últimos dada la complejidad del mecanismo de reacción para este sistema.

8.2. Parte experimental

Se ha utilizado una resina epoxi, que lleva por nombre comercial BADGE n=0. Como agente de curado, se ha utilizado la Porfirina de Zinc (ZnTPyP) en una proporción de 9:1 (mol/mol). La cantidad de muestra utilizada para el análisis por calorimetría fue de 5-8 mg.

Después del tiempo necesario para alcanzar la estabilización de la potencia térmica, se inicia la toma de datos. Este tiempo suele variar entre 30-45 minutos, dependiendo de la velocidad de enfriamiento y de las características del enfriador. Las muestras encapsuladas fueron introducidas en el DSC Q20 ya descrito. Como se ha mencionado, este calorímetro diferencial de barrido está diseñado para mantener una muestra del material que se estudia y otra de referencia inerte a la misma temperatura en cada instante. Esta temperatura, que varía en experimentos dinámicos, está programada para barrer un determinado intervalo a una velocidad preestablecida.

Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando nitrógeno como gas de purga, con un flujo de 50 ml/min. La elección de este gas permite obtener una exactitud en la temperatura de $\pm 0.10^\circ\text{C}$ durante el experimento calorimétrico como ya fue discutido por Pella y Nebuloni [117].

Determinación del calor de reacción

En un sistema ideal la $T_{g\infty}$ es la temperatura de transición vítrea para un curado total, es decir, la temperatura a la cual el grado de conversión alcanza su valor teórico máximo, es decir, $\alpha=1$. Esto es imposible desde el punto de vista experimental, debido al efecto de la vitrificación, por lo que no es posible determinar en régimen isotérmico el calor total de reacción, Q_0 . Descartado el régimen isoterma, el calorímetro se programó en régimen dinámico para que aumentara su temperatura desde 50°C hasta 350°C a una velocidad de calentamiento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta velocidad de calentamiento nos proporciona una sensibilidad suficiente aunque se puede trabajar a velocidades más bajas, que mejoran la resolución entre picos, o más altas, que mejoran la sensibilidad [118].

Para la determinación del calor total de reacción se realizaron varios experimentos dinámicos, como ya se ha explicado, a distintas proporciones estequiométricas y se tomó la de mayor entalpía, que en nuestro caso resultó ser de -263.6 J g^{-1} para la proporción 9:1. Para esta proporción se volvieron a realizar varios experimentos dinámicos. Para el posterior estudio calorimétrico se considera que el calor total de reacción es el valor promedio de estos experimentos. La Tabla 8.1 muestra los valores obtenidos y su desviación.

Tabla 8.1 Medidas del calor total de reacción

$\Delta H_r (\text{J g}^{-1})$	
-260.8	
-245.3	Media= -258.1 J/g
-263.6	Desviación típica=7.5
-262.3	

En el DSC pueden realizarse básicamente dos tipos de estudios: uno en régimen isotérmico donde se mide la entalpía de la reacción a una temperatura dada en función del tiempo y otro en régimen dinámico para medir la entalpía de reacción como función de la temperatura.

8.3. Ensayos isotérmicos

Una vez determinada la relación óptima de mezcla, es necesario decidir el intervalo de temperatura en el que se van a llevar a cabo los ensayos isotérmicos. Inicialmente se han llevado a cabo estudios isotérmicos a partir de 100°C comprobando experimentalmente que, a esa temperatura la velocidad de reacción todavía era muy lenta y la conversión alcanzada muy baja. Por lo tanto consideramos como óptimo el intervalo de temperaturas que se muestra en la Figura 8.1.

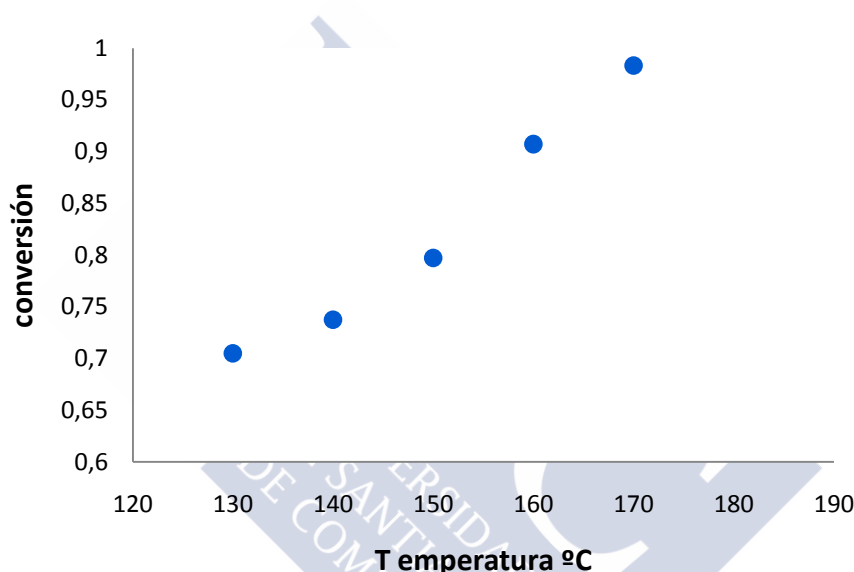


Figura 8.1. Grado de conversión, α , del sistema epoxi (BADGE, $n = 0$) / ZnTPyP a diferentes temperaturas.

Para describir el procedimiento seguido en este trabajo tomaremos como modelo de referencia el experimento isoterma a la temperatura de 180°C. Todos los demás ensayos recibieron un tratamiento análogo (Figura 8.2).

La muestra se introduce en el calorímetro a 20° C y es llevada a una velocidad de 10°C min⁻¹, a la temperatura isoterma de realización de la experiencia, que es lo suficientemente rápida para evitar pérdidas de entalpía. Transcurrido el tiempo necesario para la estabilización de la potencia térmica del equipo, se inicia el barrido y se deja el tiempo necesario para que la señal se estabilice. La Figura 8.2 corresponde a un experimento isoterma a la temperatura de curado de 180°C. El mínimo de la curva representa un máximo en el flujo de calor liberado durante la reacción. A partir de este mínimo la potencia aumenta hasta un valor constante, es decir, a medida que la reacción avanza, el flujo tiende a cero.

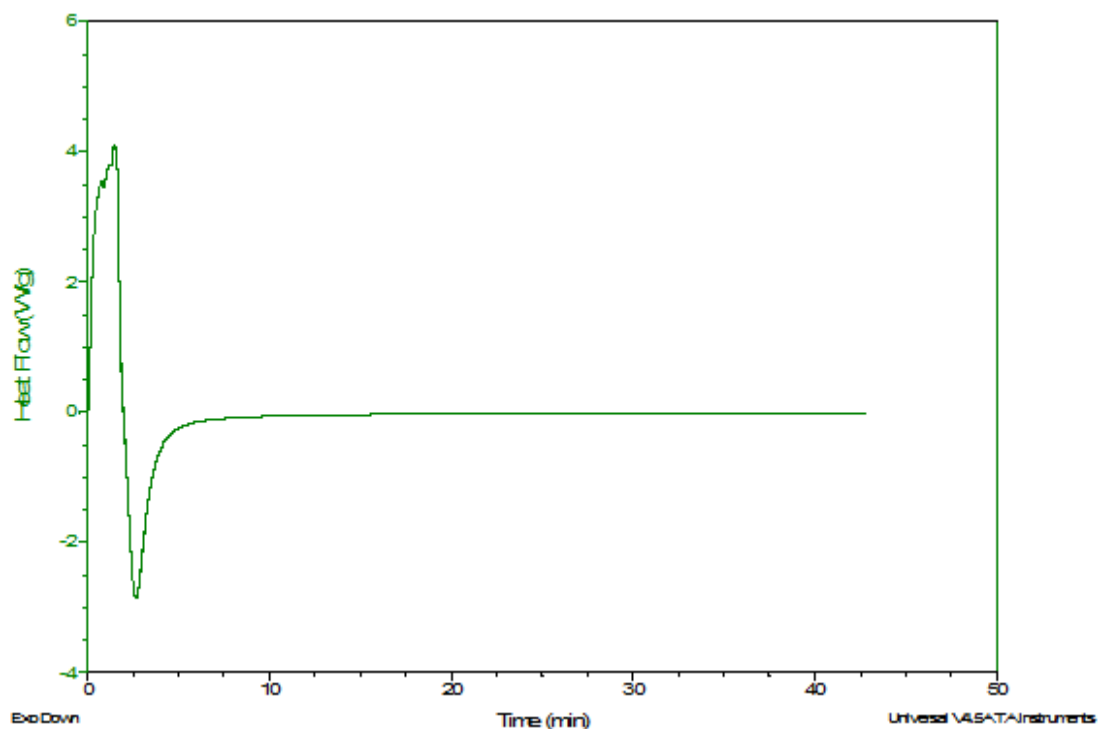


Figura 8.2. Curva isoterma correspondiente a la temperatura de curado de 180 °C.

A la hora del análisis de un ensayo isoterma, los problemas más relevantes que se nos plantearon son la elección de la línea base y la determinación del origen de tiempos. Para ello, el calorímetro permanecería durante 1 minuto a la temperatura de curado deseada antes de comenzar la adquisición de datos, y hemos dejado que la experiencia se prolongue durante un periodo de tiempo largo que haga que la señal sea menor que las fluctuaciones del calorímetro.

En la Figura 8.3 se muestran los termogramas obtenidos para las temperaturas de 130 a 180°C. Las velocidades de reacción son similares a las obtenidas en formulaciones epoxi/amina alifática [28]. La reacción alcanza la conversión máxima aproximadamente en 60 min a 130 ° C y en 10 min a 160 ° C. Estos resultados demuestran que la ZnTPyP es un buen agente de curado para la polimerización de las resinas epoxi.

Estos termogramas muestran que la temperatura influye en el tiempo de curado y en la velocidad de curado. Así, una vez iniciada la reacción, cuanto mayor es la temperatura de curado, menor es el tiempo de inducción y el proceso reactivo es más rápido.

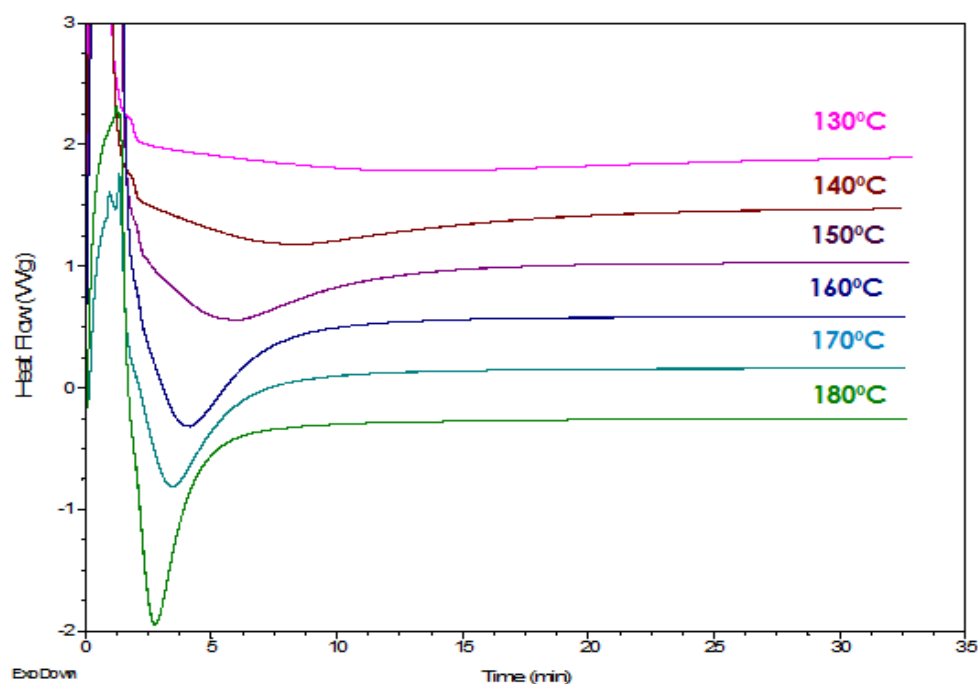


Figura 8.3. Barridos isotermos para el sistema BADGE n=0/ZnTPyP con una relación molar 9:1 ($T = 130, 140, 150, 160, 170$ Y 180°C).

Aplicabilidad del modelo cinético elegido: Método isoconversional

Para cuantificar el efecto de la temperatura sobre la velocidad global de polimerización, Dell'Erba y Williams [28] postulan que el consumo de los grupos epoxi puede ser expresado por la siguiente ecuación fenomenológica:

$$dx/dt = kf(x) = A \exp(-E/RT)f(x) \quad (8.6)$$

donde x es la conversión de grupos epoxi, t es el tiempo, y k es una constante cinética global que presenta dependencia con la temperatura donde E simboliza la energía de activación (ecuación de Arrhenius). Esto es de hecho, una hipótesis límite porque no es obvio que un esquema de reacción tan complejo se pueda reducir a una ecuación cinética tan simple [119]. La validez de esta hipótesis puede corroborarse aplicando un método isoconversional. El tiempo necesario para alcanzar una conversión en particular a una temperatura dada se puede obtener de la ecuación (8.6):

$$\ln t_x = \ln A^{-1} + \ln F(x) + E/RT \quad (8.7)$$

donde $F(x)$ es una función desconocida que depende solo de la conversión (es la integral entre 0 y x de $f(x)^{-1}dx$). Por tanto, si representamos $\ln t_x$ frente a $1000/T$ para diferentes conversiones deberíamos tener un conjunto de rectas paralelas. La Figura 8.4 muestra el gráfico obtenido a partir de los datos de los isotermos que se realizaron a 130, 140, 150 y 160°C . Esto confirma la validez de la ecuación de velocidad fenomenológica dada por la ecuación (8.6) para el sistema BADGE n=0/ZnTPyP. La energía de activación global calculada a partir de la pendiente de las rectas de la Figura 8.4 es $E = 73.2 \pm 2.7 \text{ kJ/mol}$.

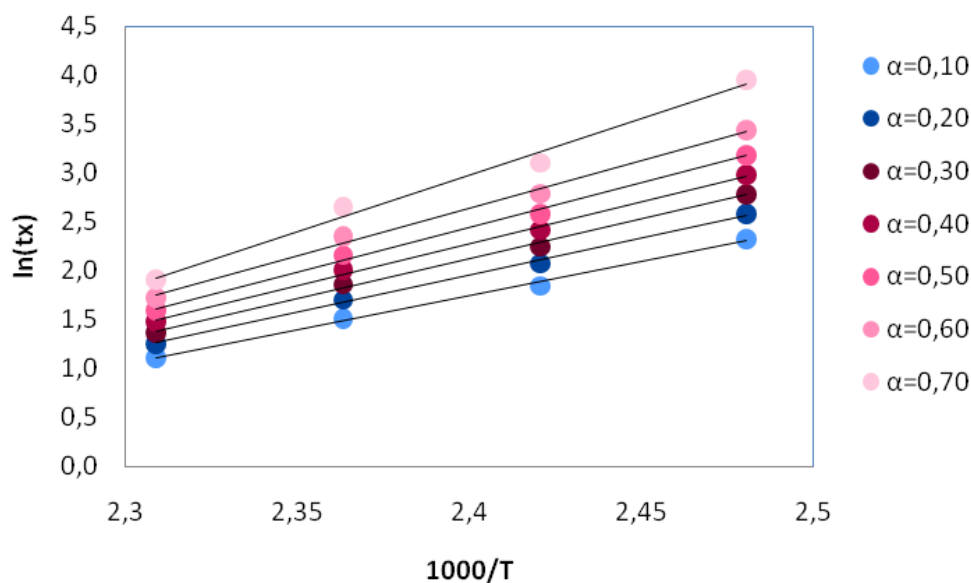


Figura 8.4. Aplicación del método isoconversional para el sistema BADGE n=0/ZnTPyP

8.4. Ensayos dinámicos

La utilización de métodos dinámicos para obtener los parámetros cinéticos de las reacciones, en vez de los métodos convencionales (isotérmicos), ha sido ampliamente discutida. Sin embargo, existen algunas razones que pueden justificar su utilización [120-123]:

- Posibilidad de analizar las cinéticas de forma continua, en todo el rango de temperaturas en que tenga lugar la reacción, sin que haya intervalos de temperatura no abarcados, como ocurre en los métodos isotérmicos.
- En los procesos isotérmicos, algunas reacciones pueden tener lugar total o parcialmente, antes de alcanzar la temperatura de trabajo. Además en procesos isotérmicos algunas reacciones no son completas.
- Ganancia de tiempo frente a estudios isotérmicos.

Algunos de los aspectos negativos que presentan los métodos dinámicos:

- La existencia de gradientes de temperatura en el medio reaccionante hace que la superficie de la muestra pueda estar a más temperatura que el interior y, por tanto, que la velocidad de reacción no sea uniforme [122]. Esto puede resolverse parcialmente trabajando con masas pequeñas y velocidades de calentamiento lentas [89, 120, 122], si bien a velocidades de calentamiento muy lentas existe la posibilidad de que parte del calor de reacción no pueda ser detectado por el calorímetro, por caer éste por debajo de la sensibilidad del aparato [108].
- En el análisis isotérmico se requiere la medida del grado de conversión, α , en función del tiempo, t , a temperatura constante. En el análisis dinámico se

requiere el conocimiento del grado de conversión, α , en función de la temperatura, T , que aumenta según una velocidad de calentamiento (usualmente lineal), $\beta = dT/dt$. A partir de la variación del grado de conversión con la temperatura, se inicia el estudio con métodos dinámicos. Uno de los problemas que han generado más controversia es establecer la relación entre $d\alpha/dt$ y $d\alpha/dT$ [124-126].

Por regla general, para estudios dinámicos se acepta la relación

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] \left[\frac{dt}{dT} \right] = \left[\frac{1}{\beta} \right] \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] \quad (8.8)$$

donde $\beta = dT/dt$ es la velocidad de calentamiento.

Algunos autores han criticado esta ecuación considerando que debería corregirse ya que, en un proceso dinámico, el grado de curado es función de la temperatura y el tiempo [127]. En esta memoria se tomará, tal como hacen la mayoría de autores, la ecuación (8.8) para el estudio del curado en régimen dinámico. De esta manera, la ecuación de velocidad en régimen dinámico e isotérmico es la misma.

La aplicación de métodos isotérmicos y dinámicos al estudio de la cinética de curado de resinas epoxi es interesante para obtener los parámetros cinéticos que justifiquen el proceso reactivo. Debido a la complejidad de estos procesos de curado, muchas veces los parámetros calculados son parámetros de ajuste matemático con una complicada interpretación mecanicista. No por ello el estudio pierde interés, pues muchas veces, a partir de estos parámetros y de los ajustes matemáticos realizados, es posible predecir el grado de curado, la velocidad de reacción, el tiempo de curado y la temperatura de curado.

Por otro lado, tal como se mostrará en capítulos posteriores, en muchos casos, estos estudios permiten mostrar la influencia de determinados factores en la cinética de curado. Así es posible ver cómo influyen el tipo y cantidad de agente entrecruzante, la formulación de la resina y las condiciones de curado.

A continuación, se pasará a discutir algunos métodos dinámicos utilizados en la presente memoria.

En la Figura 8.5 se muestran los termogramas para las muestras curadas dinámicamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Si bien todas las muestras contenían un peso aproximado de 7 mg, los termogramas, a efectos comparativos, se han normalizado, dividiendo la señal calorimétrica por unidad de peso. Se puede observar como a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la señal de la exoterma se desplaza a temperaturas mayores y se hace más estrecho y profundo, fenómenos ya conocidos y descritos con anterioridad. Sin embargo, la segunda señal no se desplaza, lo que confirma que es debido a un cambio físico en el material a la temperatura de 290°C.

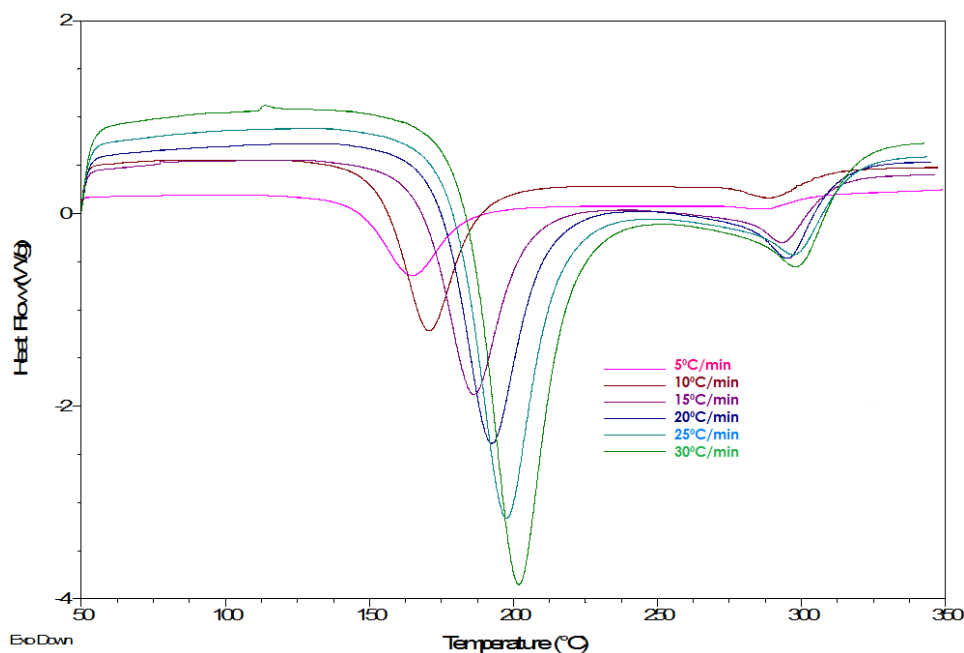


Figura 8.5 Termogramas DSC dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

Es posible ver ciertas características del proceso de curado directamente de los termogramas. La velocidad de calentamiento influye en el tiempo de curado y en la velocidad de curado. A velocidades bajas de calentamiento, el proceso de curado se inicia a temperaturas más bajas, pero a tiempos más altos (la temperatura y el tiempo están relacionados por la velocidad de calentamiento). Cuanto más baja es la velocidad de calentamiento, más lenta es la velocidad de reacción, una vez iniciada la reacción.

Método de Kissinger

Deducido inicialmente para la descomposición de sólidos, este método se basa en la suposición de que el pico exotérmico coincide con la máxima velocidad de reacción. Kissinger, diferenciando la ecuación básica de velocidad con $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, igualando a 0 reordenando y tomando logaritmos, obtuvo para el pico exotérmico la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m) \cdot \frac{AR}{E}\right] \quad (8.9)$$

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta/T_m^2)$ frente a $(10^3/T)$ se puede determinar la energía de activación del proceso de curado. La energía de activación obtenida para este sistema fue de **75.9±0.8** kJ/mol con una regresión de 0.9996 (Figura 8.6) R^2

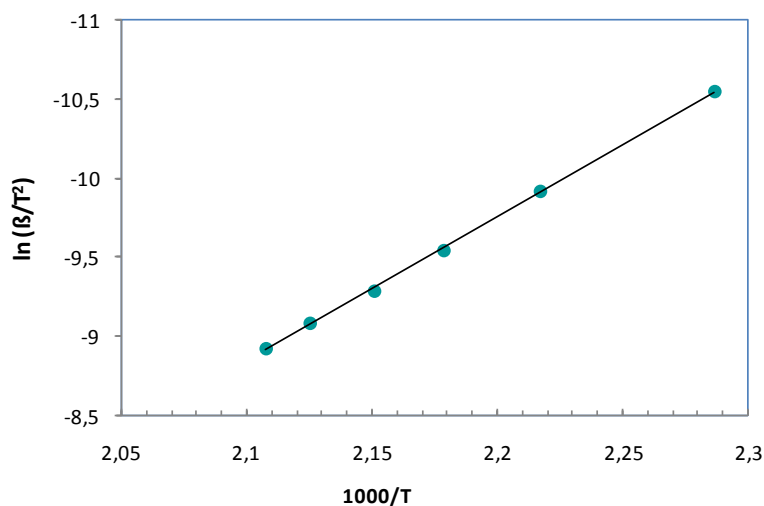


Figura 8.6 Cálculo de la E_a según el método de Kissinger

Método de Flynn-Wall-Ozawa

Flynn y Wall, por un lado, y Ozawa por otro [82-83], desarrollaron un método en el que usaban la aproximación de Doyle [86] para, sin necesidad de conocer el orden de reacción, poder determinar la energía de activación:

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2,315 - \frac{0,457E}{RT} \quad (8.10)$$

De este modo se puede representar $\log \beta$ frente al inverso de la temperatura absoluta y obtener E como la pendiente del ajuste lineal.

Debido a que la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa se deduce siguiendo la aproximación de Doyle, se utilizan las conversiones entre el 10-50 %. que son los límites permitidos por dicha aproximación. En la Figura 8.7 se muestran los ajustes de esta ecuación a las distintas conversiones.

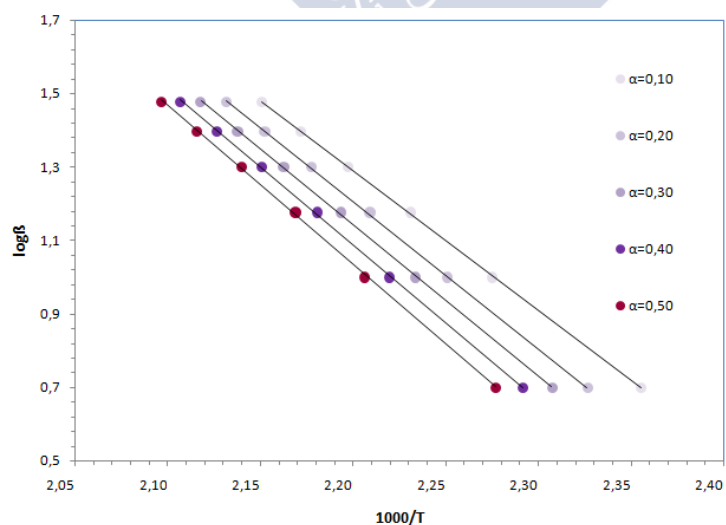


Figura 8.7 Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 8.2).

Tabla 8.2. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

α	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	69.3 \pm 0.3	0.9999
0.20	73.0 \pm 0.5	0.9998
0.30	75.2 \pm 0.6	0.9998
0.40	77.1 \pm 0.7	0.9997
0.50	78.9 \pm 0.8	0.9996

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 30% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al derivado por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **75.2 \pm 0.6 kJ/mol**. En la Figura 8.8 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [72, 87].

Si ahora comparamos este método con el isoconversional, vemos que ambos métodos conducen a energías de activación prácticamente iguales. En la Figura 8.8, se puede ver el comportamiento de la E_a en función de la conversión alcanzada para ambos.

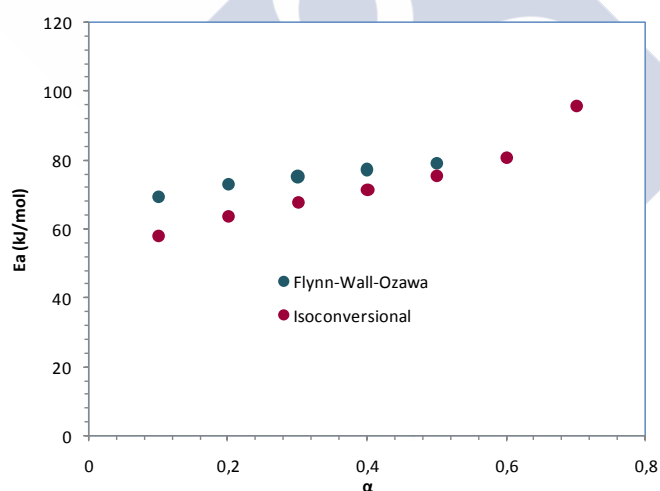


Figura 8.8 Energías de activación frente a grados de conversión.

Es interesante resaltar que la E_a se mantiene prácticamente constante y finalmente presenta una cierta tendencia a aumentar. Este comportamiento puede ser debido al efecto a los fenómenos de gelificación, vitrificación y elevada viscosidad que presenta el medio de reacción cuando la conversión aumenta.

Método de Coats-Refdern.

Para resolver la integral de temperatura, Coats y Redfern[89] sugieren una expansión asintótica, de modo que la ecuación integral se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8.11)$$

Tomando logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AR}{\beta E} + 2 \ln T + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (8.12)$$

Suponiendo que $\ln(1-2RT/E)$ tiende a cero para las condiciones de trabajo empleadas ($x > 20$), podemos escribir:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (8.13)$$

Para cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido, presentes en la tabla anterior, se puede definir una $g(\alpha)$, a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para conversiones comprendidas entre 0.1 y 0.5. Una vez conocidas las funciones $g(\alpha)$ podremos hacer el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación a cada velocidad de calentamiento. Las Tablas 8.3. (a-f) muestran los valores de estos parámetros.

Tabla 8.3.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	93.0 \pm 2.2	0.9983
A3	59.6 \pm1.5	0.9981
A4	42.9 \pm 1.1	0.9979
R1	164.6 \pm 8.1	0.9927
R2	178.4 \pm 6.4	0.9961
R3	183.3 \pm 5.8	0.9970
D1	336 \pm 16	0.9930
D2	354 \pm 14	0.9952
D3	373 \pm 11	0.9971
D4	360 \pm 13	0.9959
F1	193.3 \pm 4.5	0.9984
F2	225.8 \pm 0.4	1.0000
F3	262.2 \pm 6.0	0.9984

Tabla 8.3.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	106.5 \pm 3.4	0.9970
A3	68.5 \pm2.2	0.9968
A4	49.5 \pm 1.7	0.9965
R1	187.7 \pm 10.6	0.9905
R2	203.5 \pm 8.8	0.9944
R3	209.0 \pm 8.1	0.9955

D1	382 ±21	0.9908
D2	403 ±19	0.9934
D3	425 ±16	0.9956
D4	410 ±18	0.9942
F1	220.4 ±6.7	0.9972
F2	257.6 ±1.6	0.9999
F3	299.0 ±4.7	0.9993

Tabla 8.3.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	118.5 ±3.5	0.9973
A3	76.5 ±2.4	0.9971
A4	55.5 ±1.8	0.9969
R1	208 ±11	0.9910
R2	225.8 ±9.4	0.9948
R3	231.9 ±8.7	0.9958
D1	424 ±23	0.9913
D2	447 ±20	0.9938
D3	471 ±17	0.9960
D4	454 ±19	0.9946
F1	244.5 ±7.1	0.9975
F2	285.6 ±1.4	0.9999
F3	331.4 ±5.6	0.9991

Tabla 8.3.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	128.1 ±4.7	0.9960
A3	82.8 ±3.1	0.9957
A4	60.2 ±2.4	0.9954
R1	224 ±13	0.9887
R2	243 ±11	0.9930
R3	250 ±11	0.9942
D1	457 ±27	0.9891
D2	481 ±25	0.9919
D3	508 ±22	0.9944
D4	490 ±24	0.9928
F1	263.8 ±9.4	0.9962
F2	308.2 ±3.6	0.9996
F3	357.8 ±3.9	0.9996

Tabla 8.3.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	131.6 \pm 5.0	0.9958
A3	85.1 \pm3.3	0.9955
A4	61.9 \pm 2.5	0.9952
R1	230 \pm 14	0.9884
R2	250 \pm 12	0.9928
R3	256 \pm 11	0.9940
D1	469 \pm 28	0.9888
D2	494 \pm 26	0.9916
D3	521 \pm 23	0.9941
D4	503 \pm 25	0.9925
F1	270.9 \pm 9.9	0.9960
F2	316.5 \pm 4.2	0.9995
F3	367.4 \pm 4.0	0.9996

Tabla 8.3.f. Método de Coats-Redfern para $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	136.7 \pm 4.5	0.9967
A3	88.5 \pm3.0	0.9965
A4	64.4 \pm 2.3	0.9963
R1	239 \pm 14	0.9899
R2	259 \pm 11	0.9940
R3	266 \pm 10	0.9951
D1	487 \pm 27	0.9902
D2	513 \pm 25	0.9929
D3	541 \pm 21	0.9952
D4	522 \pm 24	0.9937
F1	281.2 \pm 9.1	0.9969
F2	328.4 \pm 2.9	0.9998
F3	381.1 \pm 5.4	0.9994

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**75.9 \pm 0.8 kJ/mol**), Flynn-Wall-Ozawa (**75.2 \pm 0.6 kJ/mol**) y el isoconversional (**73.2 \pm 2.7 kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos tres métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A3. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética de termodegradación es 15°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A3 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger.

El mecanismo de estado sólido A3 se corresponde con los modelos de nucleación y crecimiento. La cinética de muchas reacciones de estado sólido ha sido descrita por modelos de nucleación, específicamente, los modelos de Avrami.[128]

Estas reacciones incluyen la cristalización [129-130], transición cristalográfica [131], descomposición [132], adsorción [133], hidratación [134] y desolvatación [135].

9. Aspectos destacados del capítulo

La reacción de entrecruzamiento de la resina con la amina terciaria (ZnTPyP) genera una red tridimensional. Este proceso se demuestra con la aparición de piridona y grupos éter. Se concluyó que la señal que aparece a 290°C es debida a un cambio físico entre dos fases sólidas de la porfirina presente en la mezcla. También se observó cierta capacidad para orientarse en presencia de un campo magnético fuerte, en ausencia de rozamiento como, por ejemplo, sobre la superficie del agua ya que el material termoestable acaba orientándose siempre hacia el polo magnético de un imán. Esto puede ser debido a la existencia de cierto ordenamiento natural durante el curado de la resina epoxi. La Tabla 8.4 resume los datos cinéticos obtenidos para este sistema.

Tabla 8.4 Resumen de los datos cinéticos obtenidos por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

TGA		DSC	
Cinética de termodegradación Tª termodegradación=410°C Mecanismo F _n		Cinética de curado $\Delta H = -258.1 \pm 7.5$ J/g; T _g =102°C Mecanismo A3	
Método	E _a (kJ/mol)	Método	E _a (kJ/mol)
Friedmann	167.0±0.2	Isoconversional	73.2±2.7
Kissinger	163±17	Kissinger	75.9±0.8
Flynn-Wall-Ozawa	163±8	Flynn-Wall-Ozawa	75.2±0.6
Coats-Redfern	170.3±2.5	Coats-Redfern	76.5±2.4
Van Krevelen	156.5±2.9		
Horowitz-Metzger	163.6±3.3		

La energía de activación para el proceso de termodegradación oscila entre 156 y 170 kJ/mol, mientras que la energía de activación obtenida para el proceso de curado de la resina varía en el rango de 73 a 76 kJ/mol. Es difícil establecer qué procedimiento cinético es más adecuado para encontrar parámetros cinéticos, todos presentan ciertas ventajas e inconvenientes. Dentro de los **métodos isoconversionales** el de Friedman y el de Flynn-Wall-Ozawa, son los más costosos de ejecutar pero los que más información consistente pueden aportar. Por tanto, son los más aconsejados tanto para la caracterización individual como para la monitorización cualitativa de sus propiedades. El método de Kissinger sería el más inmediato y sencillo a la hora de operar. Sin embargo, se observa que el ajuste de los datos experimentales no presenta un coeficiente de correlación tan elevado como en el caso de los métodos anteriores. Los **métodos de iteración** de modelos cinéticos son muy útiles para encaminar la investigación, de modo que se aconseja empezar cualquier tipo de análisis por estos métodos. En esta investigación se han empleado a posteriori para comprobar los resultados aportados por Friedman y Flynn-Wall-Ozawa. En este caso, el método de Criado no ha resultado ser de utilidad, mientras que el método de Coats-Redfern ha servido para completar el triplete cinético.

10. Bibliografía

1. Smith, R.A., *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds* (Milgrom, Lionel R.). Vol. 75 1998: J. Chem. Educ.
2. B. F. Abrahams, B.F.H., D.M.Michail and R.Robson, *Nature*, 1994. **369**.
3. K. S. Suslick, P.B., J.-H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry and S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, 2005. **38**.
4. Goldberg, I., *Crystal Engineering of Porphyrin Framework Solids* Chem. Commun., 2005: p. 11.
5. L. Pan, S.K., X. Huang and J. Li., *Iron(II) meso-tetra(4-pyridyl)porphyrin: An Unprecedented Multifunctional Porphyrin Network with A Unique 2D Structure and Unusually High Thermal Stability*. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 2002.
6. Long Pan, X.H., Hoa-Loan N. Phan, T. J. Emge, Jing Li and Xiaotai Wang, *1-D Infinite Array of Metalloporphyrin Cages*. Inorganic Chemistry, 2004. **43**(22): p. 3.
7. L. Carlucci, G.C., D. M. Proserpio, F. Porta, *CrystEngComm*, 2005. **7**: p. 8.
8. Goldberg, S.L.a.l., *Versatile supramolecular reactivity of zinc-tetra(4-pyridyl)porphyrin in crystalline solids: Polymeric grids with zinc dichloride and hydrogen-bonded networks with mellitic acid*. Beilstein Journal of Organic Chemistry 2009., **5**, No. **77**.: p. 7.
9. Feng Bai, Z.S., Huimeng Wu, Raid E. Haddad, Eric N. Coker, Jian Yu Huang, Mark A. Rodriguez and Hongyou Fan, *Porous One-Dimensional Nanostructures through Confined Cooperative Self-Assembly*. Nano Lett. , 2011. **11**.
10. Rakow N. A., S.K.S., *Nature* 2000: p. 3.
11. Schwab A. D., S.D.E., Bond-Watts B., Johnston D. E., Hone J., Johnson A. T., de Paula J. C., Smith, *Photoconductivity of Self-Assembled Porphyrin Nanorods*. Nano Letters, 2004. **4**(7): p. 5.
12. Clemens B Winkelmann, I.I., Xavier Chevalier, Guy Royal, Christophe Bucher, Vincent Bouchiat, *Optical switching of porphyrin-coated silicon nanowire field effect transistors*. Nano letters, 2007. **7**(6): p. 5.
13. Medforth C. J., W.Z., Martin K. E., Song Y., Jacobsen J. L., Shelnutt J. A. , *Chem. Commun.*, 2009. **46**(47): p. 17.
14. Guldi, D.M., *Molecular porphyrin-fullerene architectures*. Pure Appl. Chem., 2003. **75**(No. 8): p. 7.
15. A. S. D. Sandanayaka, T.M.a.T.H., J. , *Phys. Chem. Commun.*, 2009. **113**: p. 10.
16. Hasobe, T., *Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012. **14**: p. 13.
17. C. V. Krishnamohan Sharma, G.A.B., Gregory J. Szulczewski and Robin D. Rogers, *Self-assembly of freebase- and metallated-tetrapyridylporphyrins to modified gold surfaces*. The Royal Society of Chemistry, Chem. Commun., 2000: p. 2.
18. N. Kanayama, T.K.a.H.K., *J. Phys. Chem. B*, 2000. **104**.

19. Fernàndez-Francos, X., *Theoretical modeling of the effect of proton donors and regeneration reactions in the network build-up of epoxy thermosets using tertiary amines as initiators*. European Polymer Journal, 2014. **55**: p. 13.
20. M. S. Heise , G.C.M., *Curing mechanism and thermal properties of epoxy-imidazole systems*. Macromolecules, , 22 (1), pp 99–104, 1989. **22**(1): p. 6.
21. Martin, M.S.H.a.G.C., *Analysis of the cure kinetics of epoxy/imidazole resin systems*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **39**(3): p. 18.
22. S.K. Ooi, W.D.C., G.P. Simon, C.H. Such, *DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents*. 2000. **41**(10): p. 11.
23. Rozenberg, B.A., *Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines*. Advances in Polymer Science, 1986. **75**: p. 53.
24. Matejka, L., Podzimek, Stepan, Simonsick Jr., William J., Spacek, Pavel, Dusek, Karel *Model reactions of amine curing of glycidylamine epoxy resins. Homopolymerization of N-methylglycidylaniline*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1992. **30**(10): p. 12.
25. K Fryauf, V.S., M Fedtke, *Curing of glycidyl ethers with aromatic amines: model studies on the effects of tertiary amines as accelerators*. 1993. **34**(2): p. 5.
26. Barton J. M., B.G.J., Hamerton I., Howlin B. J., Jones, J. R. and a.L. S., J. Mater. Chem., 1994. **4**.
27. John M. Barton, I.H., Brendan J. Howlin, John R. Jones and Shuyuan Liu, *Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents*. POLYMER, 1998. **39**(10): p. 9.
28. Williams, I.E.D.E.a.R.J.J., *Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine*. Polymer Engineering & Science, 2006. **46**(3): p. 9.
29. Fernàndez-Francos, X., Cook, W.D., Salla, J.M., Serra, À., Ramis, X, *Crosslinking of mixtures of diglycidylether of bisphenol-A with 1,6-dioxaspiro[4.4] nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines: III. Effect of hydroxyl groups on network formation* Polymer International, 2009. **58**(12): p. 10.
30. Xavier Fernàndez-Francos, W.D.C., Àngels Serra, Xavier Ramis, Genhai G. Liang, Josep M. Salla, *Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4,4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines. Part IV. Effect of hydroxyl groups on initiation and curing kinetics*. Polymer 2010. **51**(1): p. 9.
31. Silvia G. Prolongo, G.d.R., Alejandro Ureña, *Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006. **26**(3): p. 8.
32. K. Dušek, M.D.-S., *Network structure formation during crosslinking of organic coating systems*. Progress in Polymer Science, 2000. **25**(9): p. 46.
33. John M. Barton, I.H., Brendan J. Howlin, John R. Jones, Shuyuan Liu, *Studies of temperature and time-dependent network formation in commercial epoxy resins using modified imidazole curing agents*. Polym. Int., 1996. **41**(2): p. 10.
34. Xavier Fernàndez-Francos, D.S., Francesc Ferrando, Xavier Ramis, Josep M. Salla, Àngels Serra, Marco Sangermano, *Network structure and thermomechanical properties of hybrid DGEBA networks cured with 1-methylimidazole and hyperbranched poly(ethyleneimine)s*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012. **50**(21): p. 15.

35. Roberto J. J. Williams, C.C.R., Karel Dušek *Build-up of polymer networks by initiated polyreactions*. Polymer Bulletin, 1991. **25**(2): p. 7.
36. Miller D.R., V.E.M., Macosko C.W., *Calculation of molecular parameters for stepwise polyfunctional polymerization*. Polymer Engineering & Science, 1979. **19**(4): p. 12.
37. Miller D.R., M.C.W., *Network parameters for crosslinking of chains with length and site distribution*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1988. **26**(1): p. 54.
38. Dušek K., L.S., Matějka L., *Gelation in the curing of epoxy resins with anhydrides* Polymer Bulletin, 1982. **7**(2-3): p. 8.
39. Mauri A.N., G.N., Riccardi C.C., Williams R.J.J., *Kinetic model for gelation in the diepoxide-cyclic anhydride copolymerization initiated by tertiary amines*. Macromolecules, 1997. **22**(1): p. 6.
40. Matějka L., D.K., Chabanne P., Pascault J.P., *Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A. II. Theory*. J Polym Sci A: Polym Chem, 1996. **35**(4): p. 13.
41. L. Matějka, K.D., P. Chabanne, J. P. Pascault, *Cationic polymerization of diglycidyl ether of Bisphenol A. III. Comparison of the theory with experiment*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(4): p. 8.
42. Karel Dušek, J.Š., *Modelling of ring-free crosslinking chain (co)polymerization*. Polymer International, 1997. **44**(3): p. 12.
43. Dotson, N.A., *Correlations in nonlinear free-radical polymerizations: substitution effect*. Macromolecules, 1992. **25**(1): p. 14.
44. Xavier Fernández-Francos, X.R., Àngels Serra, *From curing kinetics to network structure: A novel approach to the modeling of the network buildup of epoxy-anhydride thermosets*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014. **52**(1): p. 15.
45. Fiore Ricciardi, W.A.R., Madeleine M. Joullié, *Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1983. **21**(5): p. 16.
46. Callen, H.B., *Thermodynamics and An Introduction to Thermostatistics*. 2nd Edition, ed. J.W. Sons. 1985.
47. Francisco Fraga, M.P., Carlos Castro, Eugenio Rodríguez-Núñez, Jose Manuel Martínez-Ageitos, *Cure Kinetics of a Diglycidyl Ether of Bisphenol A Epoxy Network (n 5 0) with Isophorone Diamine*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**: p. 5.
48. FANLIANG MENG, W.Z., SIXUN ZHENG, *Epoxy resin cured with poly(4-vinyl pyridine)*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2005. **40**: p. 7.
49. Emmanuel Deiters, V.B.a.M.W.H., *Reversible single-crystal-to-single-crystal guest exchange in a 3-D coordination network based on a zinc porphyrin*. Chem. Commun., 2005: p. 3.
50. Goldberg, S.G.a.l., *[5,10,15,20-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrinato]zinc(II) acetic acid clathrate, and its unique polymeric honeycomb architecture*. Acta Cryst., 2005. **E61**: p. 3.

51. Goldberg, S.L.a.I., *New cyclic tetrameric and square-grid polymeric modes of supramolecular self-assembly of zinc tetra(4-pyridyl)porphyrin*. CrystEngComm, 2010. **12**: p. 3.
52. Erxleben, A., Coord. Chem. Rev., 2003. **246**: p. 1.
53. Emmanuel Deiters, V.B., Nathalie Kyritsakas and Mir Wais Hosseini, *Molecular tectonics: coordination networks based on porphyrins bearing pyridine N-oxide groups as coordinating sites*. New J. Chem. 2005. **29**: p. 6.
54. Shachter, E.B.F.a.A.M., Inorg. Chem., 1991. **30**: p. 1.
55. H. Krupitsky, Z.S., I. Goldberg and C. E. Strouse, J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 1994. **18**: p. 1.
56. E. Deiters, V.B.a.M.W.H., Chem. Commun., 2005: p. 1.
57. Eugenia Fagadar-Cosma, C.E., Ileana Armeanu, Gheorghe Fagadar-Cosma, COMPARATIVE INVESTIGATIONS OF THE ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA OF TETRAPYRIDYLPORPHYRINE AND Zn(II) TETRAPYRIDYLPORPHYRINE. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2007. **2- n°1**: p. 175-183.
58. Y.P. Huang, E.M.W., *Physical miscibility and chemical reactions between diglycidylether of bisphenol-A epoxy and poly(4-vinyl phenol)*. Polymer, 2002. **43**: p. 10.
59. Young, R.J. and P.A. Lovell, *Introduction to Polimers*. 2ª ed., ed. E.C. Hall. 1991, London.
60. Conley, R.T., *Espectroscopía Infrarroja*. 1ª ed., ed. Alhambra. 1979, Madrid. .
61. Bodor, G., *Structural Investigación of polimers*, ed. E.E. Horwood. 1991, Chichester.
62. Pretsch, C., Seibl, Simon, ed. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. ed. 3. 1998, Springer: Barcelona.
63. Scholl, H.a., *Atlas of Polimer and Plastic Análisis*, Federal Republic of Germany, 1988.
64. XUE Gi, J.S., *A fourier transform infrared spectroscopic study of the reaction between poly (vinyl pyridine)s and epoxy compounds*. Chinese Journal of Polymer Science (CJPS), 1987. **5**(2): p. 8.
65. versión 15.089W 64BITS, MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
66. Williams, D.W.S.a.R.J., *The spectra of ferric haems and haemoproteins*. Structure and Bonding, 1970. **7**: p. 1-45.
67. Longuet-Higgins H.C, R.C.W., Platt J.R. , *Molecular orbital calculations of porphine and tetrahydroporphine*. J Chem Phys, 1950. **18**: p. 1174.
68. Gouterman M., W.G., Snyder L., *Spectra of porphyrins. Part II: Four orbital model*. Journal of Molecular Spectroscopy, 1963. **11**(1-6): p. 108-127.
69. Zerner M, G.M.K.H., *Porphyrins. VIII. Extended Hückel calculations on iron complexes*. Theoret. Chim. Acta, 1966. **6**: p. 363-400.
70. Rao, C.N., *Espectroscopia ultravioleta y visible*. 1970.

71. Mathot., V.B.F., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Ed. Hanser Publisher ed. 1994, Germany.
72. Flynn, J.H., *Polym. Eng. Sci*, 1980. **20**.
73. J.M. Criado, J.M., A. Ortega, *Thermochim. Acta*, 1989. **147**.
74. Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis. Technique and Applications*. Chapman and Hall ed, ed. 1°. 1988, Great Britain
75. Gran, P.D., *Crit. Rev. Anal. Chem.* , 1972. **3**.
76. D. Dollimore, G.A.G., T. J. Taylor, *Thermochim. Acta*, 1982. **54**.
77. L. Nuñez, F.F., L. Fraga and J. A. Rodríguez, J, *ACTIVATION ENERGIES AND RATE CONSTANTS FOR AN EPOXY/CURE AGENT REACTION Variation in peak exotherm Temperature*. *Journal of Thermal Analysis*, 1996. **47**: p. 8.
78. Sestak, G.B., *Thermochim. Acta*, 1997. **3**.
79. Kissinger, H.E., *Anal. Chem*, 1957. **29**.
80. J. M. Criado, A.O., *J. Non-Crystalline Solids*, 1986. **87**.
81. Friedman, H., *Journal of Polymer Science*, 1965. **50**.
82. J.H. Flynn, L.A.W., *J. Res. Nat. Bur. Standards A Phys. Chem.*, 1966. **70 A**.
83. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965. **38**.
84. M. E. Brown, D.D., A. K. Galwey, *Reaction in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics*. Elsevier ed. Vol. 22. 1980 Amsterdam
85. Kassman, A.J., *Thermochim. Acta*, 1985. **84**.
86. Doyle, C.D., *Nature*, 1965. **207**.
87. S. Ma, J.O.H., S. Heny, *J. Thermal Anal.*, 1991. **37**.
88. A. Jiménez, V.B., J. López y A. Sánchez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993. **50**.
89. A. W. Coats, J.P.R., *Nature*, 1964. **201**.
90. H. H. Horowitz, G.M., *Anal. Chem.*, 1963. **35**.
91. D. W. Van Krevelen, F.J.H., *Fuel*, 1951. **30**.
92. J.Zsakó, J. *Thermal Anal.* University of Beograd, Yugoslavia, 1984.
93. Nam, J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1991. **29**.
94. Šesták, J., *Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theoretical Analysis* Elsevier ed. 1984, Amsterdam. 440.
95. Mampel, K.L.Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1940. **A187**.
96. Lopes W. S., M.C.R.D., de Souza A. G., Leite V. D., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005. **79**.
97. Pap A. E., K.K., George T. F., Leppavuori S. , *J. Phys. Chem. B*, 2004. **108**.
98. Carniti P., G.A., Bennici S., *J. Phys. Chem. B* 2005. **109**.

99. Wunderlich, B., Thermal Analysis Academic Press Inc. USA 1990.
100. Flynn, J. Thermal Anal., 1995. **44**.
101. D. J. Liaw, W.C.S., Polym. Sci., 1994. **34**.
102. F. FRAGA, E.R.N., *Lifetime Predictions for the Epoxy System BADGE n=0/m-XDA Using Kinetic Analysis of Thermogravimetry Curves*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**: p. 5.
103. F. FRAGA, E.R.N., *Master Curves and Lifetime Prediction for the Epoxy System BADGE n =0/m-XDA by Thermogravimetric Analysis*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **82**: p. 6.
104. LISARDO NÚÑEZ, F.F., M. R.NÚÑEZ, M. VILLANUEVA, *Lifetime Prediction of the Epoxy System Badge n = 0/1,2 DCH by Thermogravimetric Analysis*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **78**: p. 6.
105. Jaroslav Šesták, G.B., *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures*. Thermochimica Acta, 1971: p. 12.
106. Gorbachev, V.M., J. Thermal Anal., 1980. **18**: p. 5.
107. P. Holba, J.Š., *Kinetics with regards to Equilibrium of Processes studied by nonisothermal techniques*. z. phys. chem. Neue Folge, 1972. **80**: p. 1.
108. Fava, R.A., *Differential scanning calorimetry of epoxy resins*. Polymer, 1968. **9**: p. 15.
109. K.Horie, H.H., M. Sawada, I. Mita and H.Kambe, *Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*. J. Appl. Polym. Sci.Part A-1, 1970. **8**(6): p. 16.
110. Acitelli M.A., P.R.B., Sacher E, Polymer, 1971. **12**(5): p. 9.
111. S. Sourour, M.R.K., *Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics* Thermochim. Acta, 1976. **14**(1-2): p. 19.
112. S. Y. Pusatcioglu, A.L.F., J. C. Hassler, *Heats of reaction and kinetics of a thermoset polyester*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **24**(4): p. 10.
113. Marc J.M. Abadie, D.S., *Etude cinetique de la reticulation du polyester isophthalique insature par DSC—I. Etude isotherme*. European Polymer Journal, 1992. **28**(8): p. 7.
114. Doulah, M.S., *Determination of kinetic parameters by thermoanalytical techniques*. Thermochimica Acta, 1980. **35**(2): p. 3.
115. Zvetkova, V.L., R.K. Krasteva, and S. Paz-Abuin, *Is the Kamal's model appropriate in the study of the epoxy-amine addition kinetics?* Thermochim. Acta 2010. **505**: p. 6.
116. Chengteh Lee, W.Y., Robert G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B 1988. **37**(2): p. 5.
117. E. Pella, M.N., *Temperature measurements with a differential calorimeter*. Journal of thermal analysis, 1971. **3**(3): p. 18.
118. Keele, J.L.M.C.T.M.U.d., *Calorimetria diferencial de barrido*. 1975, IRS; Physical Chemistry Series 2, 1975, Vol. 10,Londres.

119. Jean-Pierre Pascault, H.S., Jacques Verdu, Roberto J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. RCR Press ed. 2002, New York: Marcel Dekker. 496.
120. Eli S. Freeman , B.C., *The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate*. J. Phys. Chem. B, 1958. **62**(4): p. 4.
121. A. W. Coats, J.P.R., *Thermogravimetric analysis. A review*. Analyst, 1963. **88**: p. 19.
122. Mackenzie, R.C., *Differential thermal analysis*. Polymer, 1973. **14**(7).
123. Jiří Málek, J.M.C., *Empirical kinetic models in thermal analysis*. Thermochimica Acta, 1992. **203**: p. 6.
124. Garn, L.E., *Pyroelectric Vidicon Target Materials. Parts, Hybrids, and Packaging*, IEEE Transactions, 1974. **10**(4): p. 14.
125. Gyulai G., G.E.J., *Non-isothermal thermal analysis: A critical examination of some recent theories*. Talanta, 1974. **21**(2): p. 10.
126. MacCallum, J.R., *The correct rate expression for non-isothermal kinetic processes*. Thermochimica Acta, 1982. **53**(3): p. 3.
127. J.R. MacCallum, J.T., *The kinetics of thermogravimetry*. European Polymer Journal, 1970. **6**(7): p. 7.
128. Ammar Khawam, D.R.F., *Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(35): p. 15.
129. Jiao Yang, B.J.M., Giridhar Madras, *Distribution kinetics of polymer crystallization and the Avrami equation* J. Chem. Phys. , 064901, 2005. **122**.
130. McCoy, J.Y.a.B.J., *Kinetics of Nonisothermal Polymer Crystallization*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(39): p. 8.
131. Alan K. Burnham, R.K.W., and Brandon L. Weeks *A Distributed Activation Energy Model of Thermodynamically Inhibited Nucleation and Growth Reactions and Its Application to the β - δ Phase Transition of HMX*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(50): p. 10.
132. Graetz J., R.J.J., *Decomposition kinetics of the AlH₃ polymorphs*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(47): p. 5.
133. Hromadová M, S.R., Pospíšil L, Fanelli N, *Surface interactions of s-triazine-type pesticides. An electrochemical impedance study*. The Journal of Physical Chemistry. B 2006. **110**(10): p. 6.
134. Peterson V.K., N.D.A., Livingston R.A., *Hydration of tricalcium and dicalcium silicate mixtures studied using quasielastic neutron scattering*. J Phys Chem B, 2005. **109**(30): p. 5.
135. Khawam A., F.D.R., J. Phys. Chem. B, 2005. **109**.





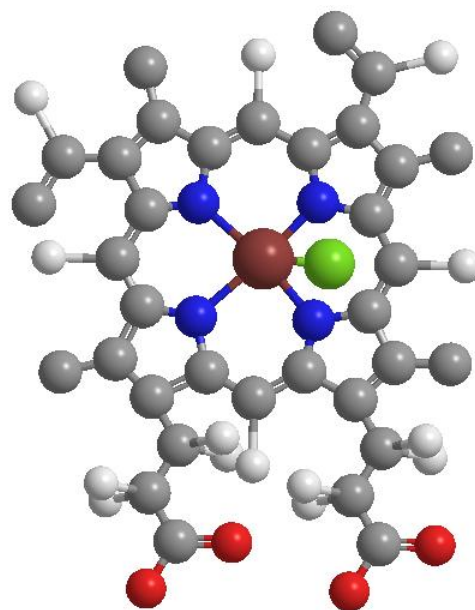
Capítulo 3. Hemina



Capítulo 3. Hemina

«Lo más importante es no dejar de interrogarse. La curiosidad tiene su propia razón de existir. Uno no puede evitar asombrarse cuando contempla los misterios de la eternidad, de la vida, de la maravillosa estructura de la realidad. Es suficiente si uno trata simplemente de comprender un poco de este misterio cada día. No hay que perder jamás la sagrada curiosidad»

Albert Einstein



Índice

1.Introducción	135
2.Caracterización por calorimetría diferencial de barrido	136
2.1. Materiales y preparación de la muestra	136
2.2. Mecanismos de reacción	137
2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas	139
3.Caracterización de las curvas TG de los materiales de partida y del sistema BADGE n=0/Hemina.....	144
3.1. Estudio cinético de la termodegradación del sistema BADGE n=0 / Hemina.....	147
4. Espectroscopia de infrarrojo	150
5. Medidas de susceptibilidad magnética	154

5.1. Introducción.....	155
5.2. Experimental	159
5.3. Resultados y discusión	159
6. Caracterización del sistema epoxi modificado con Hemina mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido.....	162
7. Cinética de curado mediante DSC	165
7.1. Métodos isotérmicos	165
7.2. Métodos dinámicos.	175
8. Aspectos destacados del capítulo	180
9. Bibliografía	182



1.Introducción

En este capítulo abordaremos el estudio cinético del sistema epoxídico BADGE n=0/Hemina, así como las reacciones que tienen lugar durante el proceso de curado y la caracterización fisicoquímica del material.

La hemina, cloruro de protoporfirina (IX) hierro (III), es el producto que se forma cuando el grupo prostético *hemode* diversas hemoproteínas, tales como la hemoglobina, la mioglobina, los citocromos y una gran variedad de enzimas (Figura 1.1), es liberado de la cadena globular, y la quinta posición de coordinación de su átomo de hierro en estado de oxidación 3+, es ocupada por los aniones cloruro o hidroxilo, respectivamente[1]. La hemina es un sólido de color pardo oscuro, soluble en disoluciones alcalinas, aminas y dimetilsulfóxido, parcialmente soluble en alcoholes e insoluble en agua y disolventes orgánicos.

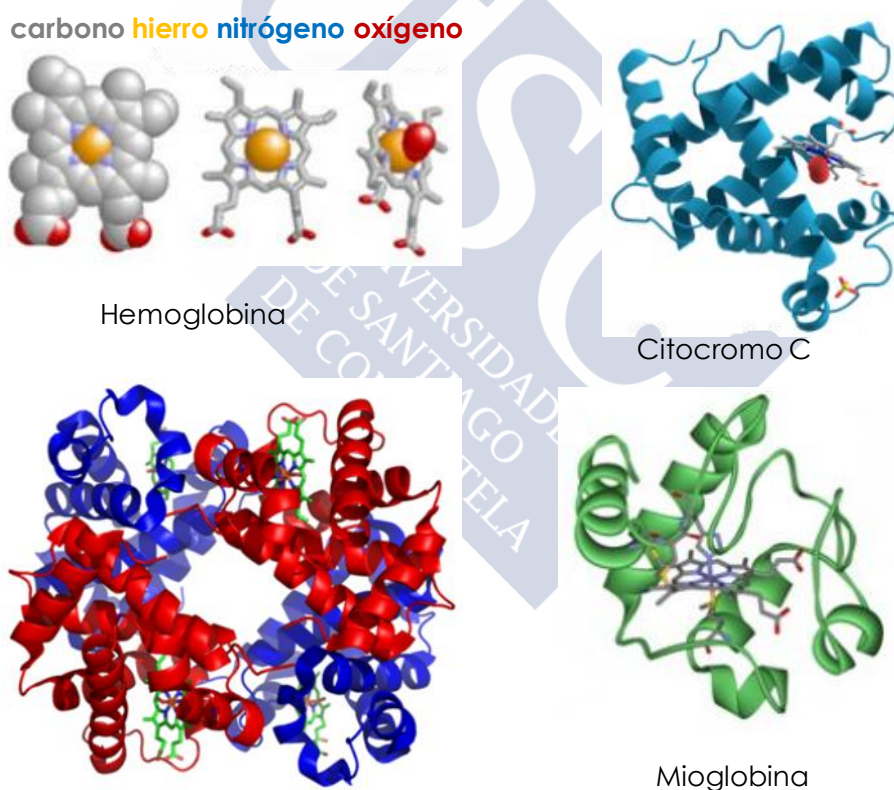


Figura 1.1 Hemina grupo prostético de la hemoglobina, mioglobina y el citocromo C.

Tiene muchas aplicaciones potenciales como catalizadora de reacciones que abordan temas relacionados con la energía y el medioambiente, incluyendo la reducción electroquímica de uranio [2], nitrito[3-4], óxido nítrico [5-7], peróxido de hidrógeno[8-10], dióxido de carbono [11], y la oxidación de peroxinitrito [12].

La hemina también es capaz de catalizar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) [13-18]. El platino es el electrocatalizador más utilizado en pilas de combustible de baja temperatura; sin embargo, su escasez y alto costo dificulta el desarrollo de esta tecnología. Los metalomacrociclos, por ejemplo de cobalto o la porfirina de hierro, se han considerado como la alternativa más prometedora, y se ha dedicado un enorme trabajo a mejorar su actividad [19-20]. La hemina es un electrocatalizador con un gran potencial para ser utilizado en pilas de combustible o sensores que a la vez son de gran interés para muchos fabricantes de automóviles y dispositivos portátiles, debido a las altas eficiencias de conversión de energía y a las bajas emisiones de dióxido de carbono[21-22].

Liang et al [21] investigaron la aplicabilidad de la hemina como electrocatalizador para la RRO en pilas de combustible (Figura 1.2). Probaron que el catalizador optimizado hemina/C produjo un rendimiento electroquímico comparable al catalizador comercial de Pt en medios alcalinos.

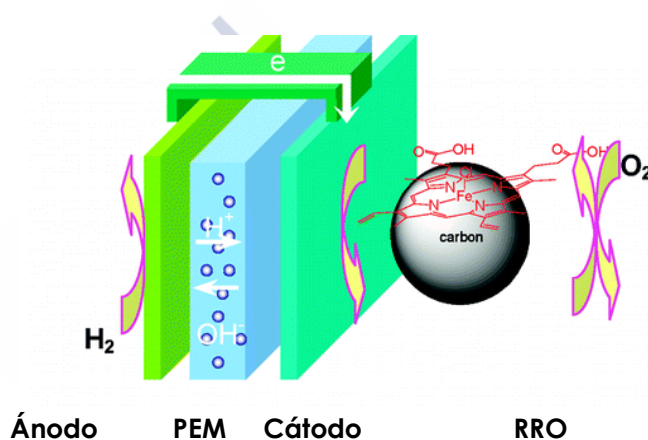


Figura 1.2 Reacción de reducción de oxígeno (RRO) electrocatalizada por el sistema (hemina/C)

2.Caracterización por calorimetría diferencial de barrido

En esta parte del trabajo se aborda el estudio de la reacción de curado del sistema BADGE n=0/Hemina mediante calorimetría diferencial de barrido. Se trata de buscar un modelo capaz de describir la reacción en todo el rango de conversiones. Este modelo puede ayudar a caracterizar las reacciones de estos sistemas entrecruzados y a entender mejor sus usos comerciales.

2.1. Materiales y preparación de la muestra

El sistema termoestable utilizado está formado por la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A, BADGE n=0 (Resin 332 de Sigma Chemical Company, San Luis, USA) con un peso molecular 340,41 g/mol, y como endurecedor la Hemina (Fe(III)PPIX) de Sigma Aldrich con un peso molecular de 651.94 g/mol. Todos ellos son productos comerciales y han sido utilizados sin purificación adicional. La resina se guardó en un desecador preservado de la luz para evitar la oxidación y la carbonatación mientras que la Hemina se almacenó en la nevera a una temperatura entre 2-8°C.

Se ha utilizado una relación molar 6:1 de BADGE n=0/Hemina. Estos compuestos fueron cuidadosa y homogéneamente mezclados a temperatura ambiente. Una muestra de esta mezcla (entre 8 y 10 mg) fue introducida en capsulas de aluminio para el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La relación óptima de (BADGE, n=0) /Hemina se determinó mediante la ejecución de experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/agente entrecruzante por el método dinámico.

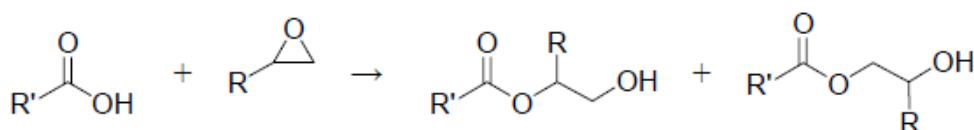
2.2. Mecanismos de reacción

La reacción de los grupos epoxi con los ácidos carboxílicos tiene una gran importancia tanto práctica como económica en la industria de los polímeros y de los recubrimientos. Debido a que esta reacción es una reacción de condensación, por apertura del anillo, no produce ningún reactivo volátil como ocurre en las reacciones de sustitución. Los entrecruzamientos que se forman son uniones estables con excelentes propiedades de resistencia química.[23]

La reacción de las resinas epoxi con los grupos carboxilo se utiliza como un mecanismo de reticulación en muchas aplicaciones de revestimientos industriales, donde se requiere excelentes propiedades de resistencia.

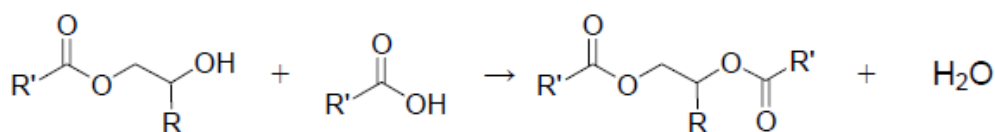
Muchos sistemas de recubrimiento en polvo utilizan resinas de glicidil éter de bisfenol A en combinación con resinas de poliéster con grupos carboxilo terminales. De este modo se consiguen propiedades de resistencia física y química excepcionales [24]. La mayoría de los revestimientos utilizan glicidileter, polímeros acrílicos y ácido 1,12-dodecanoico como reticulante[25] Aunque la reacción entre un grupo epoxi y un grupo carboxílico puede ocurrir en ausencia de un catalizador, para muchas aplicaciones se requiere catálisis ya que así se alcanzan mayores velocidades de reacción.

En la reacciones no catalizadas del grupo epoxi con un grupo carboxilo se forman cuatro productos de reacción [26] (Esquemas 1-4) En función de la apertura del anillo oxirano se pueden formar dos ésteres de reacción diferentes [23]. Uno es el éster del grupo hidroxilo primario, y el otro es el éster del grupo hidroxilo secundario(Esquema 1).



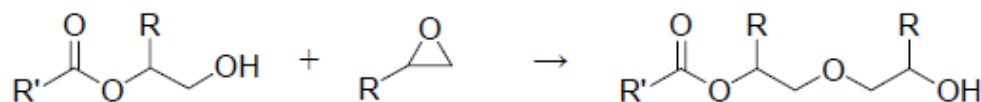
Esquema 1. Apertura del anillo epoxi mediante un ácido carboxílico.

La reacción no se detiene aquí. Con los grupos epoxi de tipo éter de glicidil, las temperaturas de reacción llegan a ser lo suficientemente altas como para que también se produzca la esterificación del producto de reacción del Esquema 1, llevándose a cabo la reacción completa del producto (Esquema 2).



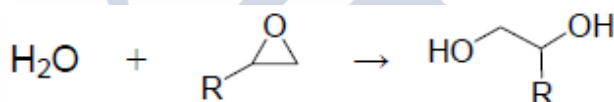
Esquema 2. Reacción de esterificación

Además los grupos hidroxilo (obtenidos en el esquema 1) también pueden reaccionar con los grupos epoxi conduciendo a la formación de éteres (Esquema 3). El agua formada (Esquema 2) también puede conducir a la hidrólisis del grupo epoxi. La formación de grupos éter (Esquema 3) ocurrirá sólo cuando tengamos un exceso de grupos epoxi.



Esquema 3. Reacción de eterificación

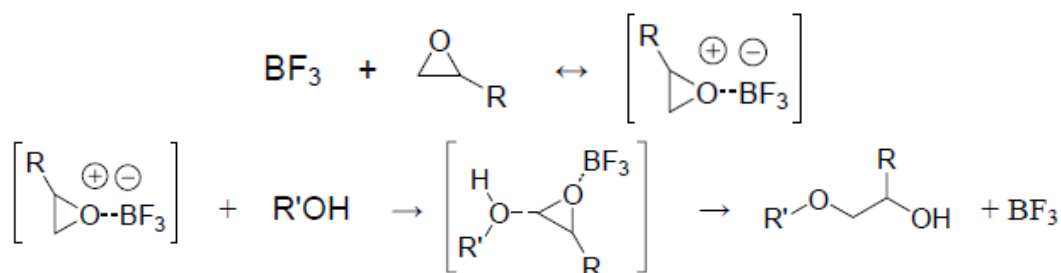
En un sistema abierto, tal como una película (un film), la hidrólisis de grupos epoxi (Esquema 4) tiene una menor importancia. Debido al aumento en la velocidad de la reacción (Esquema 1), la reacción de esterificación (Esquema 2) se suprime en condiciones catalizadas por bases. La formación de enlaces éter es un problema en presencia de catálisis ácida [27]. La formación de enlaces éter puede influir en las características finales del material: para el caso de revestimientos exteriores la resistencia UV es más pobre en polímeros que contienen éter.



Esquema 4. Hidrólisis de los grupos epoxi por el agua

La catálisis básica se utiliza a menudo para acelerar la reacción entre los grupos carboxílicos y los grupos epoxi. Bajo condiciones básicas, el mecanismo aniónico es el más probable. La velocidad de reacción está controlada por la concentración y el tipo de catalizador ya que la velocidad se determina por la descomposición de la sal de ácido formada entre el grupo carboxílico y el catalizador básico [28].

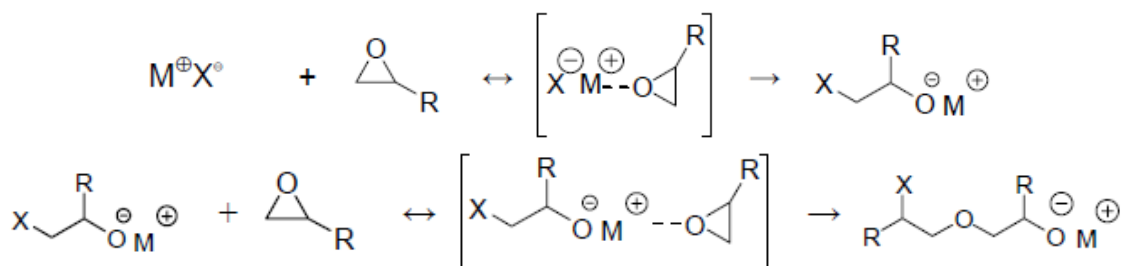
Entre los catalizadores catiónicos de resinas epoxi también se encuentran los ácidos de Lewis [29]. Muchas sales inorgánicas tales como haluros de Al, B, Be, Fe³⁺ [30], Sb⁵⁺, Sn, Ti, Zr y Zn [31-32], se incluyen en esta categoría como catalizadores activos [33]. Los catalizadores inactivos son los haluros de As, Sb³⁺, Co, Cu, Fe²⁺ y Hg. El catalizador catiónico más comúnmente utilizado es el trifluoruro de boro [34]. La reacción de grupos epoxi en presencia de grupos hidroxilo se produce a través del mecanismo mostrado en el Esquema 5. Esta reacción conduce a la formación de enlaces éter y por lo tanto no es muy deseable como catalizador para la reacción epoxi-carboxilo.



Esquema 5. Reacción del anillo oxirano con trifluoruro de boro

Catalizadores metálicos, tales como alcóxidos de metal[35], quelatos metálicos, y óxidos metálicos, se han utilizado como catalizadores aniónicos[36].

La polimerización con óxidos metálicos implica la coordinación del metal con el grupo epoxi, lo que lleva a la reacción con otro grupo epoxi (Esquema 6).



Esquema 6. Polimerización con catalizadores metálicos

2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas

Un experimento dinámico del polímero (BADGE, n=0)/Hemina (Figura 2.1) muestra un primer pico exotérmico a la temperatura de 218°C con una entalpía de -498.3 J g⁻¹.

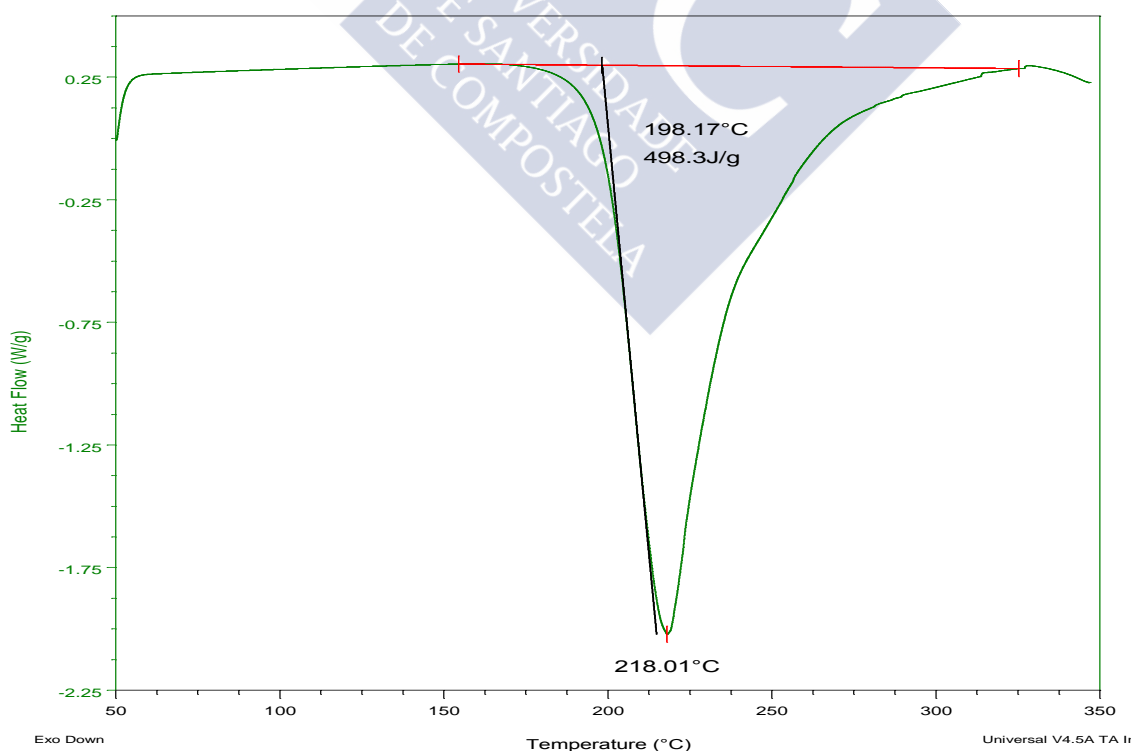


Figura 2.1 Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, n=0)/Hemina en proporción 6:1 molar a una velocidad de calentamiento de 10 °C /min.

La Tabla 2.1 muestra algunos de los resultados obtenidos para la entalpía de reacción a diferentes proporciones. Como se puede observar el máximo cambio de entalpía $\Delta H_{T,m\acute{a}x} = -488.3 \pm 8.4 \text{ J g}^{-1}$, corresponde a una relación 6:1, ya que a partir de este valor las entalpías de reacción se mantiene constantes al ir aumentando la proporción de epoxi en la mezcla, y al disminuir ésta disminuye la entalpía.

Tabla 2.1. Experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi / agente de curado por el método dinámico

(BADGE, n=0)/Hemina	$\Delta H_T \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	$T_g \text{ (}^\circ\text{C)}$
4:1	-440.5	106.9
5:1	-485.1	111.4
6:1	-488.3 ± 8.4	109.8
7:1	491.0	94.3
8:1	501.1	99.6
9:1	501.2	99.7

La T_g observada es también una función de la estequiometría de la reacción, diferentes cantidades de Hemina implican diferentes densidades de reticulación. Un contenido de Hemina reducido da lugar a una estructura más lineal (T_g menor), mientras que mayores contenidos de Hemina llevan asociados un aumento de la T_g . Por tanto la T_g corrobora la elección de la proporción molar 6:1 como proporción óptima para este sistema epoxídico ya que con ella se obtiene una de las T_g de mayor valor. Además se puede observar en la Figura 2.2 que a composiciones por encima de 6:1 (mol/mol) aparece un hombro asimétrico, mucho más diferenciado que a esta proporción.

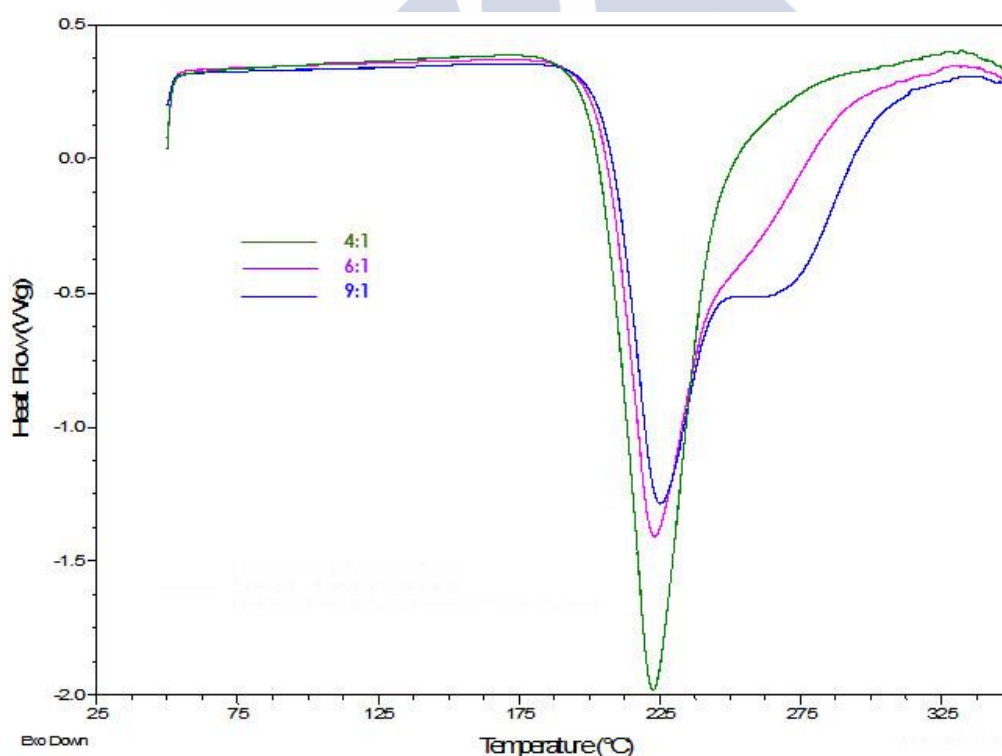


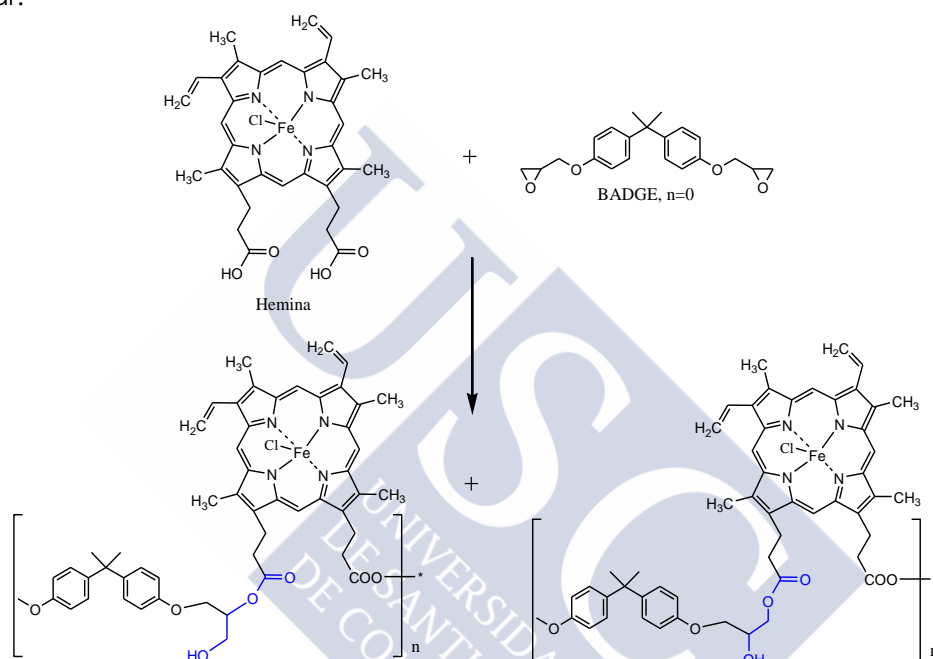
Figura 2.2 Ensayos dinámicos para el sistema epoxídico (BADGE, n=0)/Hemina a diferentes proporciones molares n:1 (n=4, 6 y 9)

Esto se debe a que a proporciones molares menores de 6:1 tenemos mayoritariamente las reacciones que muestran los esquemas 7 y 9, es decir, los ácidos de la hemina reaccionan con los grupos epoxi de la resina para formar un éster y un

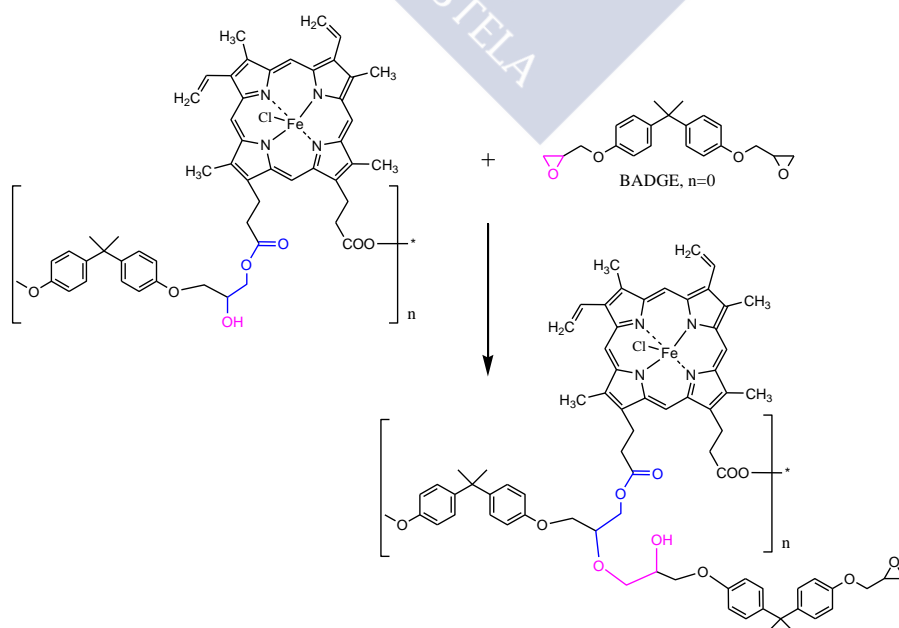
grupo hidroxilo. Como las condiciones son ácidas probablemente se forme en mayor medida el hidroxilo primario. Este a su vez reacciona con otro ácido de la hemina para formar un diéster.

Sin embargo a temperaturas más altas, cuando hay un exceso de epoxi y una vez consumido el ácido, ocurre la reacción epoxi-hidroxilo descrita en el Esquema 8. Esto tiene como consecuencia que aparezca un hombro asimétrico en los dinámicos realizados a proporciones mayores de 6:1 (Figura 2.2).

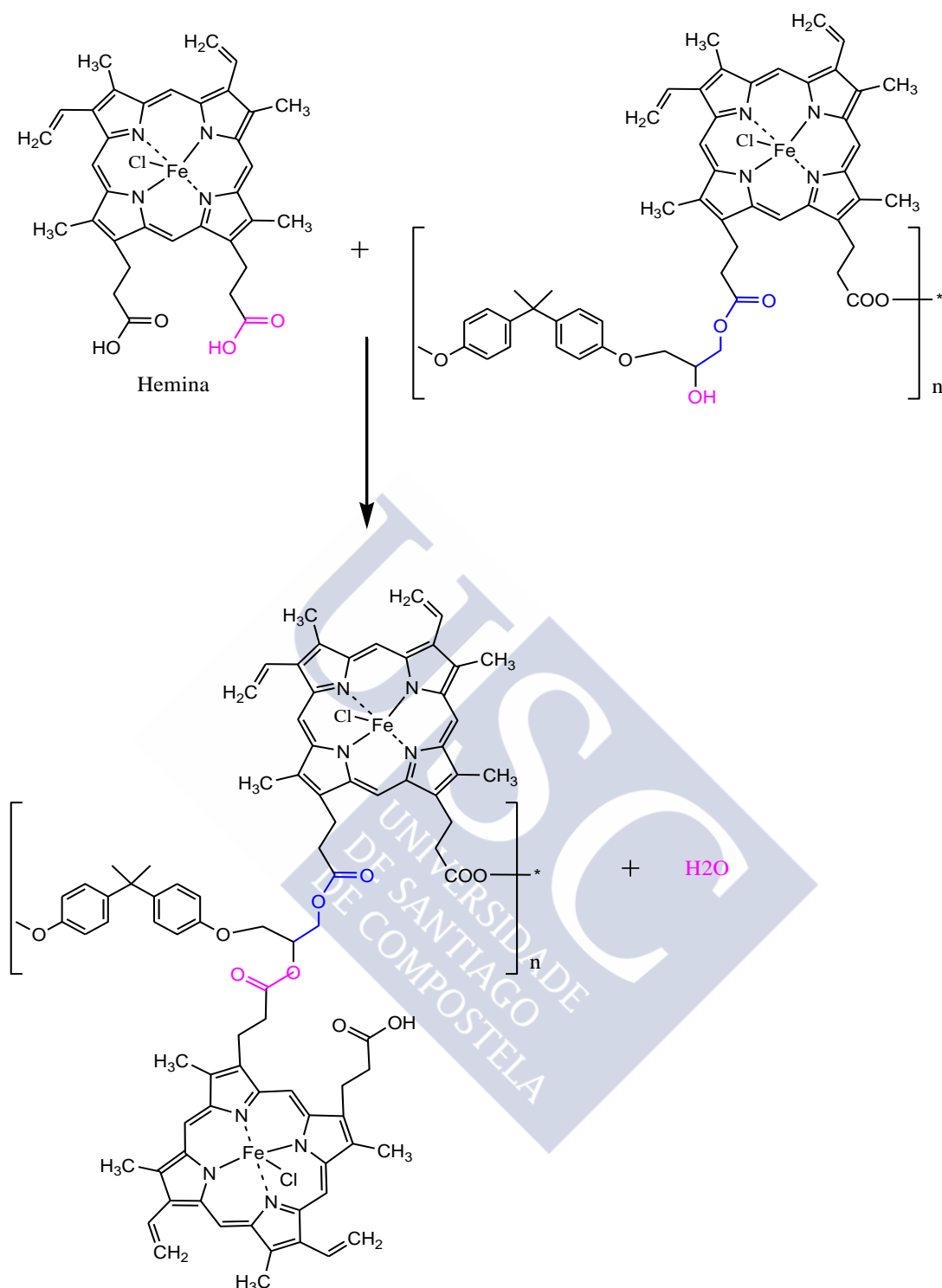
No nos podemos olvidar de que el átomo de Fe^{3+} presente en el anillo de la porfirina juega un papel muy importante en este sistema epoxídico. A partir de 150°C el enlace cloro-hierro se rompe quedando el hierro libre, y pudiendo funcionar como catalizador ácido que favorece las reacciones de esterificación y eterificación, por lo que se obtienen entalpías de reacción mayores que para las mismas reacciones sin catalizar.



Esquema 7. Apertura del anillo epoxi mediante un ácido carboxílico de la hemina.



Esquema 8. Reacción de eterificación.



Esquema 9. Reacción de esterificación

Por último para confirmar que en este caso ninguna de las señales que aparecen en los dinámicos (Figura 2.1) se corresponden con los reactivos puros, vamos a analizar los termogramas de los dos componentes de la mezcla por separado. En la Figura 2.3 se puede ver como el BADGE $n=0$ comienza a descomponerse entorno a 300°C. Esta señal no se corresponde a ninguna de las señales obtenidas en el termograma de la mezcla.

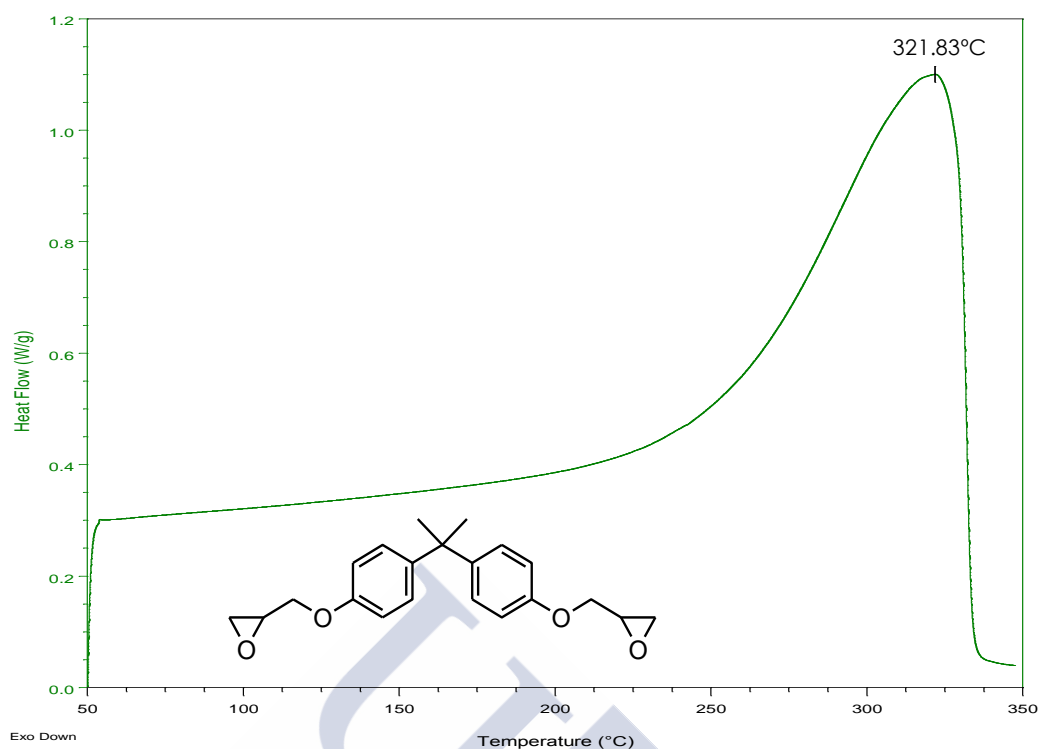


Figura 2.3 Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$) comercial.

También se ha realizado un barrido calorimétrico de la Hemina (Figura 2.4), en el que se observa una señal endotérmica a una temperatura de 348°C. Esta señal tampoco se corresponde a ninguna de las señales obtenidas en el termograma de la mezcla.

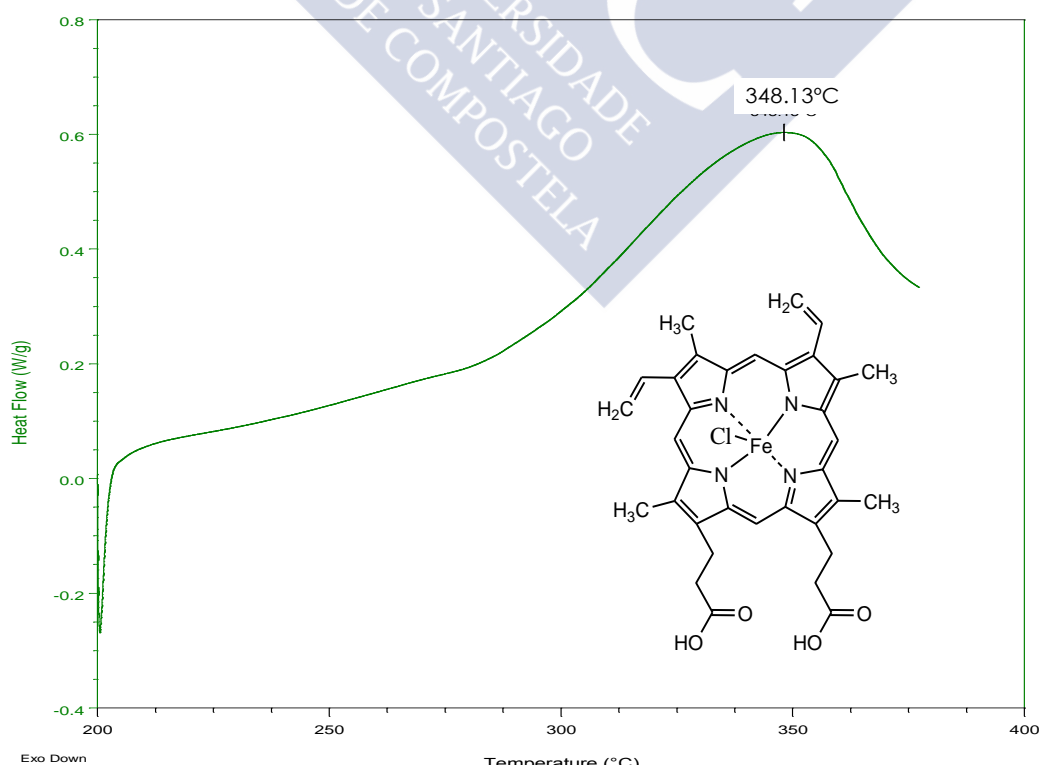


Figura 2.4 Ensayo dinámico para la muestra de Hemina comercial.

3.Caracterización de las curvas TG de los materiales de partida y del sistema BADGE n=0/Hemina

La Figura 3.1 presenta las curvas TGA del BADGE n=0, la hemina, y el sistema formado por ambos. Se puede observar que todas las muestras sufrieron una pérdida de peso notable en el rango de temperatura estudiado. Sin embargo, la forma de la curva varía en gran medida para las tres muestras.

La resina epoxi se descompone a una temperatura de 336°C, mostrando una curva de TGA simple. Sin embargo, la hemina pura muestra cuatro etapas de pérdida de peso con un perfil típico de descomposición multietapa, donde los productos intermedios no son estables (es más difícil obtener información cinética). La temperatura de cada etapa puede ser claramente reconocida. Los primeros tres escalones corresponden a la pérdida de peso del 5%, a temperaturas comprendidas entre 150 y 300°C, 15% a temperaturas comprendidas entre 330 y 440°C y 15% a temperaturas comprendidas entre 440 y 700°C.

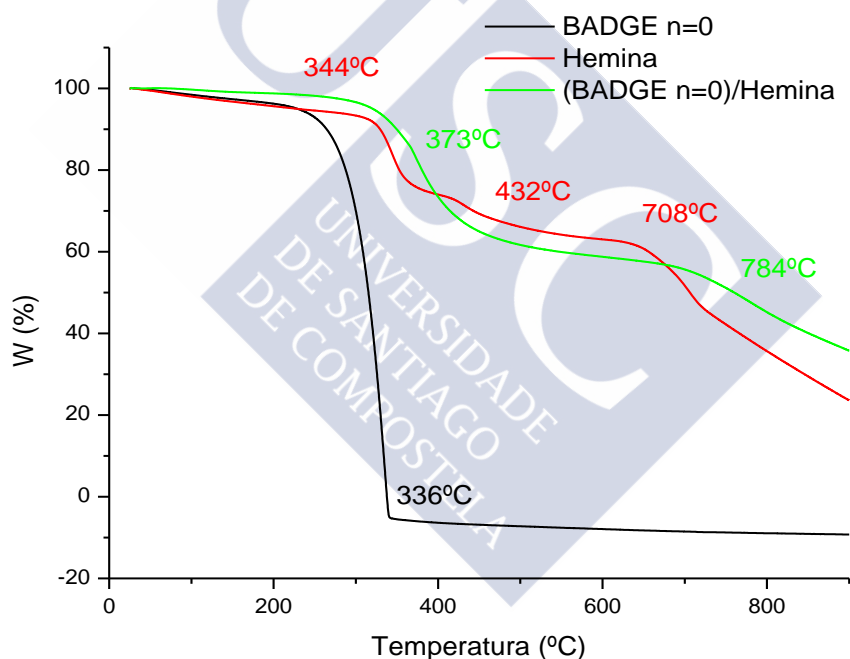


Figura 3.1. Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico BADGE, n=0/Hemina y de los productos de partida a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

Liang et al [21] confirmaron que para la hemina pura, la primera etapa de pérdida de peso (150-330°C) se puede atribuir a la eliminación del átomo de cloro coordinado al átomo de hierro en el anillo de la porfirina. La segunda etapa corresponde principalmente a la descomposición de los grupos orgánicos unidos a los macrociclos, tales como; -CH₃; -CH=CH₂, y; -CH₂CH₂COOH, mientras que la tercera etapa se debe a la pérdida de peso que ocurre durante el proceso de carbonización de la hemina, incluyendo la deshidrogenación y la descomposición de los macrociclos. Esa pérdida de peso de 700 a 800°C también es debida a una pérdida

parcial de átomos de nitrógeno del anillo interior de la hemina. Sin embargo, hay un perfil plano notable entre 500-700°C donde la hemina retiene el anillo interior con los 4 átomos de nitrógeno.

Después de curar la resina con la hemina, el sistema muestra un comportamiento diferente. Para la resina curada, la pérdida de peso sólo se encuentra por encima de 373°C, que puede ser atribuida a la pérdida de átomos de oxígeno que se encuentra en las cadenas COO- del compuesto. En la Figura 3.2 se puede observar que esta pérdida de átomos de oxígeno está relacionada con la segunda señal registrada por el calorímetro (segundo mínimo), y coincide con la temperatura del primer escalón de la curva termogravimétrica.

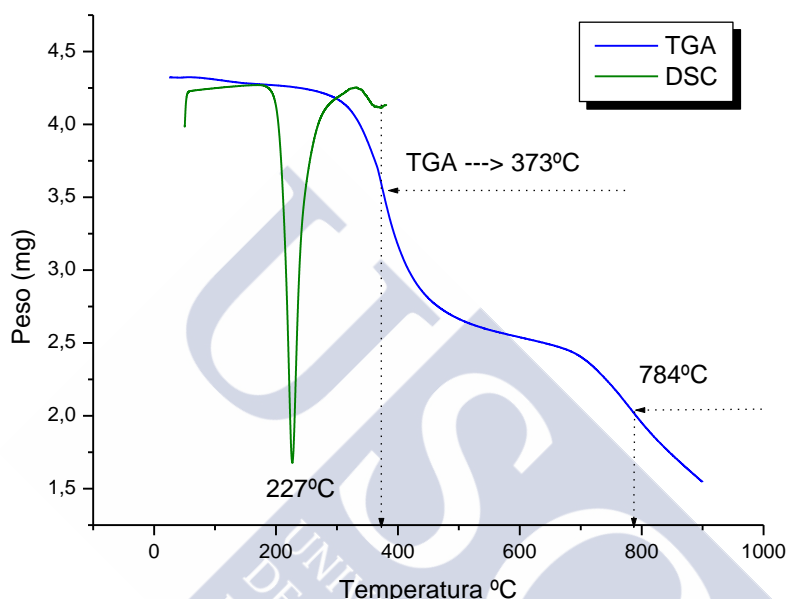


Figura 3.2 Curvas experimentales de TGA y DSC para el sistema BADGE $n=0$ /Hemina

En la Figura 3.3 muestra las imágenes TEM para la hemina donde se pueden ver dos fases una más amorfa y otra cristalina con estructura romboédrica.

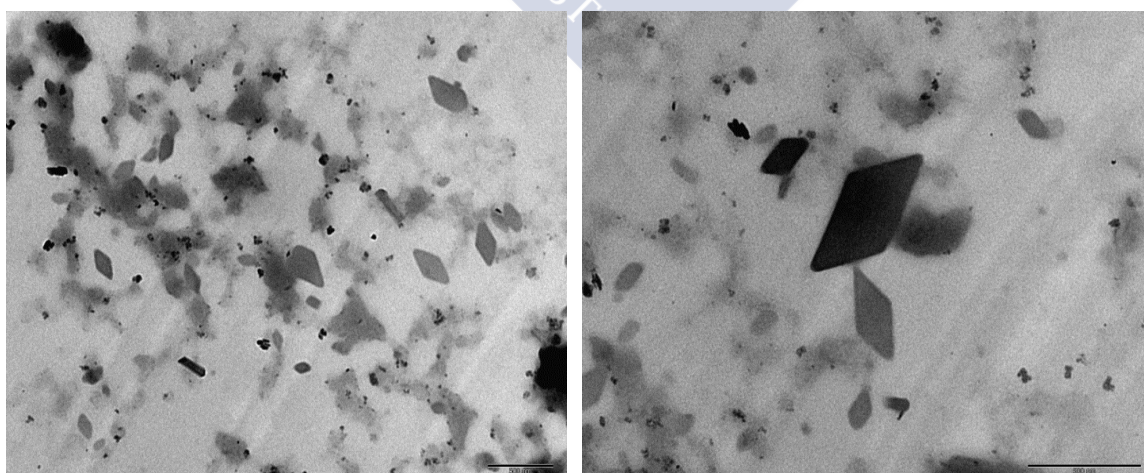


Figura 3.3 Imágenes TEM para la hemina (500 nm).

En la Figuras 3.4 podemos ver las fotografías TEM del material curado dinámicamente hasta 230°C. Se aprecian todavía cristales de Hemina sin reaccionar sobre la estructura entrecruzada del material.

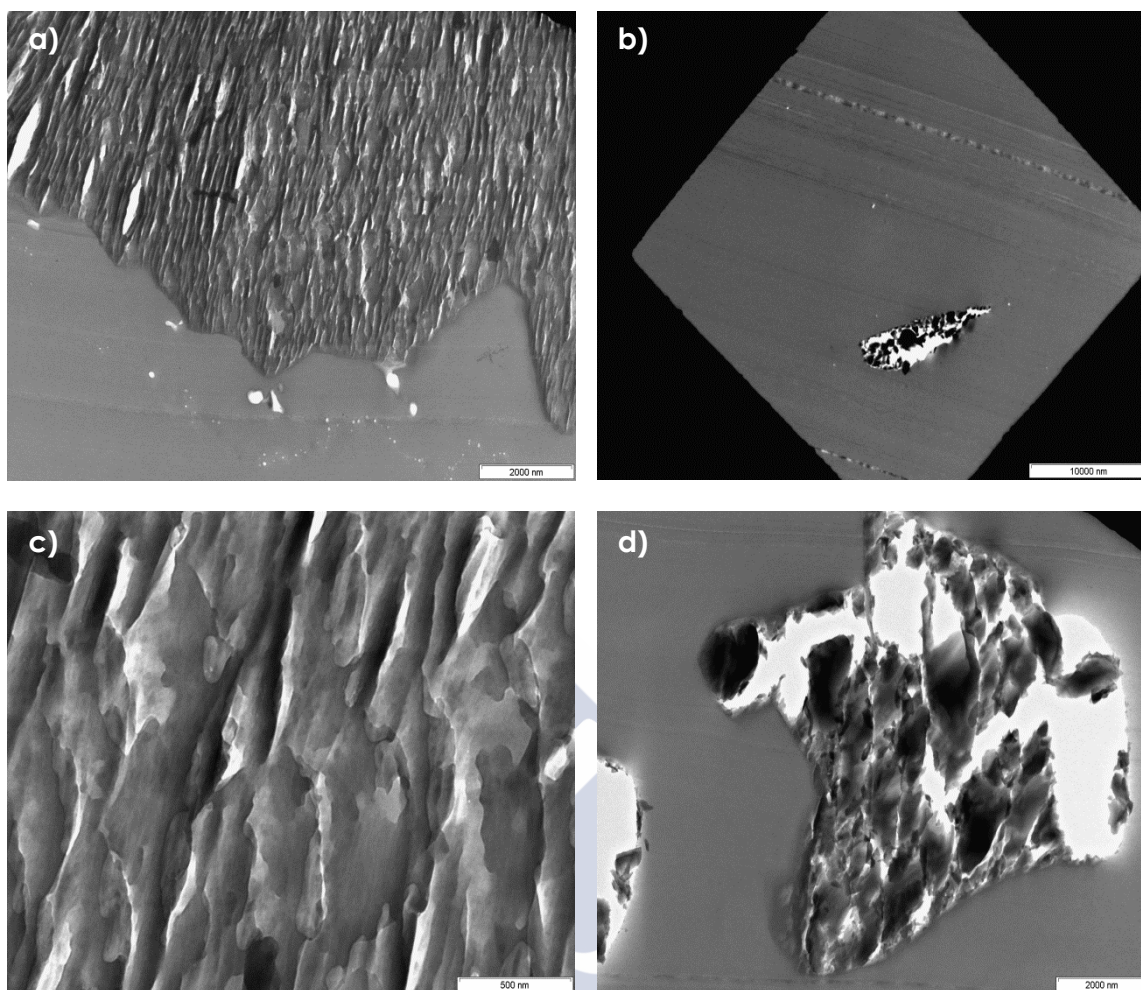


Figura 3.4 Imágenes TEM del sistema BADGE $n=0$ /Hemina curado hasta 230°C: *a)* 2000 nm, *b)* 10000 nm, *c)* 500 nm y *d)* 2000nm

La figura 3.5 muestra las imágenes TEM del sistema curado hasta la temperatura de 380°C, se aprecia como el material a esa temperatura empieza a descomponerse y las porfirinas que estaban unidas en la red tridimensional se empiezan a soltar debido a la descomposición de los grupos orgánicos de la periferia del anillo.

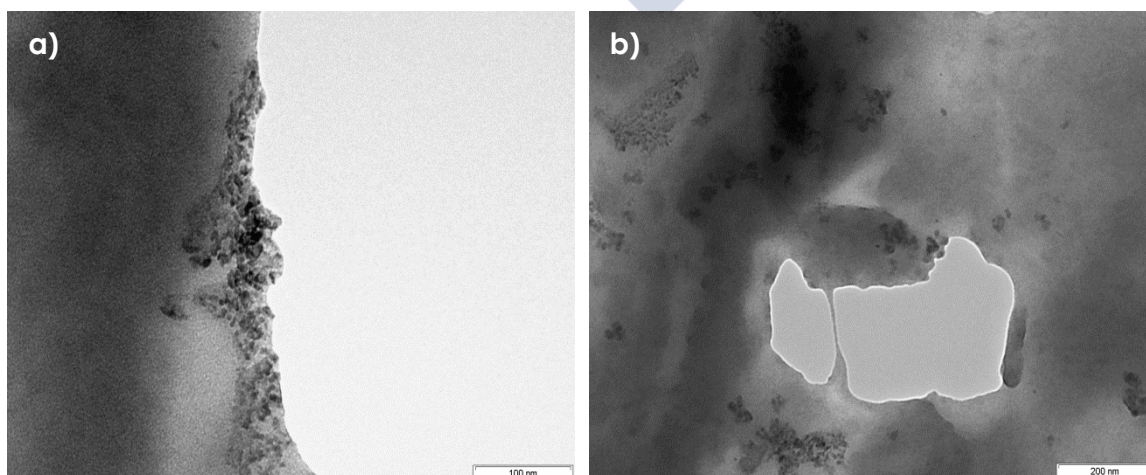


Figura 3.5. Imágenes TEM del sistema BADGE $n=0$ / curado hasta la temperatura de 380°C: *a)* 100nm y *b)* 200 nm

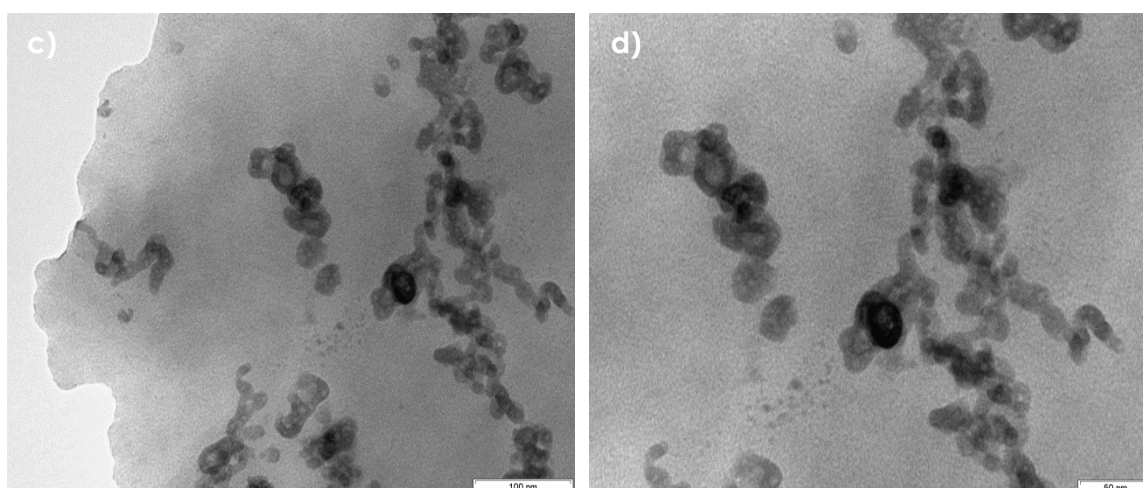


Figura 3.5. Imágenes TEM del sistema BADGE n=0/ curado hasta la temperatura de 380°C:
c) 100nm y d) 50 nm

3.1. Estudio cinético de la termodegradación del sistema BADGE n=0 / Hemina

En termogravimetría, además de la curva TGA, hay que recurrir a otras curvas con fines interpretativos. Ejemplos son la primera derivada (curva DTG, velocidad de la variación de masa) y la curva SDTA (procesos exotérmicos y endotérmicos análogos a DSC)

La mayor parte de las curvas presentan **pérdida de peso**, cuyo origen está en:

- reacciones químicas (descomposición y separación del agua de cristalización, reducción de óxidos metálicos)
- Transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción y desecación).

Excepcionalmente se producen **ganancias de peso** por causa de :

- Reacciones químicas (reacción con componentes gaseosos del gas de purga, como O₂, CO₂ con formación de compuestos no volátiles o poco volátiles)
- Transformaciones físicas (adsorción de productos gaseosos en las muestras, como carbón activo)

Aparte de auténticas variaciones de masa por intercambio de materia, existen variaciones de fuerza magnética (pseudovariaciones de masa). Estos efectos aparecen en la llamada transformación de Curie de muestras ferromagnéticas. Para ello se somete la muestra a un campo magnético generado mediante un imán permanente debajo del cuerpo del horno. De esta forma se miden temperaturas de Curie. A la inversa las termobalanzas sin prestaciones DTA o SDTA simultáneas, se ajustan en temperatura con transformaciones Curie. En nuestro caso al tratarse de un DSC/TGA de la casa METLER TOLEDO no se realizan medidas de las transformaciones de Curie ya que el calibrado del equipo se hace conjuntamente, por lo que en parte se utiliza los valores de calibrado del calorímetro.

Las sustancias ferromagnéticas son paramagnéticas por encima de su temperatura de Curie¹. Esta transición es demasiado débil como para producir efecto alguno en la curva de termodegradación (Figura 3.6c). Para observarla lo ideal sería colocar un imán permanente fuerte en un lugar frío debajo del cuerpo del horno, su campo magnético ejerce una fuerza dirigida hacia abajo sobre la fuerza ferromagnética y de esta forma el peso aparente aumenta, para disminuir de nuevo al sobrepasar la temperatura de Curie (Figuras 3.6 d y 3.7)

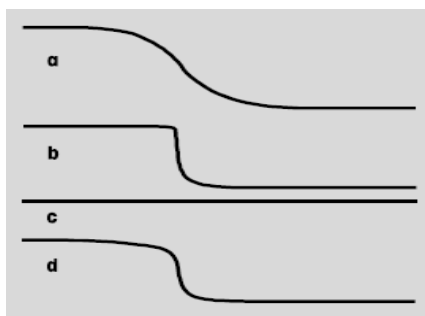


Figura 3. 6 Algunos efectos gravimétricos[37].

- a) Dsecación, desorción, sublimación;
- b) Ebullición en el crisol con orificio pequeño;
- c) Transformación Curie ferromagnética sin imán: sin efecto en la TGA;
- d) La misma muestra con imán permanente debajo del horno

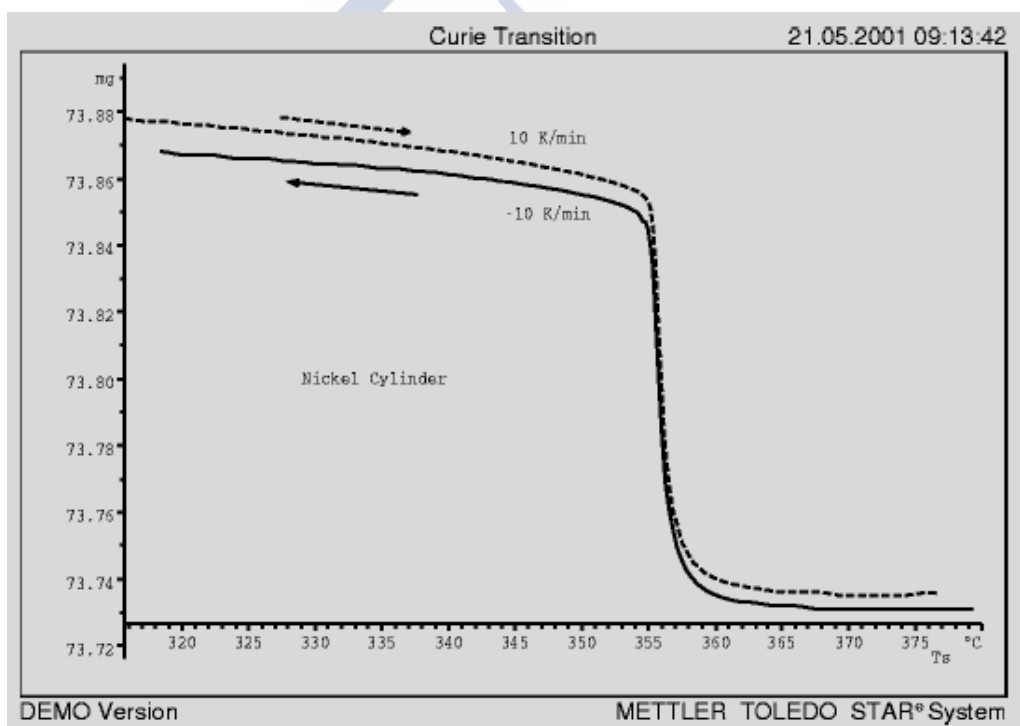


Figura 3.7 Un imán situado debajo del horno de la termobalanza atrae las sustancias ferromagnéticas (aumento aparente de peso). Al sobrepasar la temperatura de Curie de la muestra, esta fuerza desaparece y al enfriar vuelve a aparecer. Las abscisas indican la temperatura T_s [37].

¹ Se denomina **Temperatura de Curie** a la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético. Pierre Curie descubrió, junto a su hermano Jacques, el efecto piezoeléctrico en cristales, estableciendo que la susceptibilidad magnética de las sustancias paramagnéticas depende del inverso de la temperatura, es decir, que las propiedades magnéticas cambian en función de la temperatura. En todos los ferromagnetos encontró un descenso de la magnetización hasta que la temperatura llegaba a un valor crítico, llamada **temperatura de Curie (T_c)**, donde la magnetización se hace igual a cero; por encima de la temperatura de Curie, los ferromagnetos se comportan como sustancias paramagnéticas.

La transición de Curie está acompañada por un cambio en la capacidad calorífica, que también debería ser detectable por DSC. Sin embargo, un DSC convencional no tiene la sensibilidad suficiente para detectar la transición de Curie porque el cambio de la capacidad calorífica asociada es muy pequeña (aproximadamente $0,1 \text{ J/g}^\circ\text{C}$) y se puede perder en la curvatura de la línea base y los efectos relacionados con la celda del DSC.

El estudio de termodegradación del sistema epoxídico BADGE n=0 /ZnTPyP se realizó a través de ensayos dinámicos. La resina y el agente entrecruzante se mezclaron homogéneamente en la proporción 6:1 y se curaron dinámicamente dentro del calorímetro. El material obtenido de esta forma se retiró de las cápsulas y se prepararon nuestras de 4 mg de peso aproximadamente. Los ensayos dinámicos se llevaron a cabo a las velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 y 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperaturas de 0°C a 900°C (Figura 3.8).

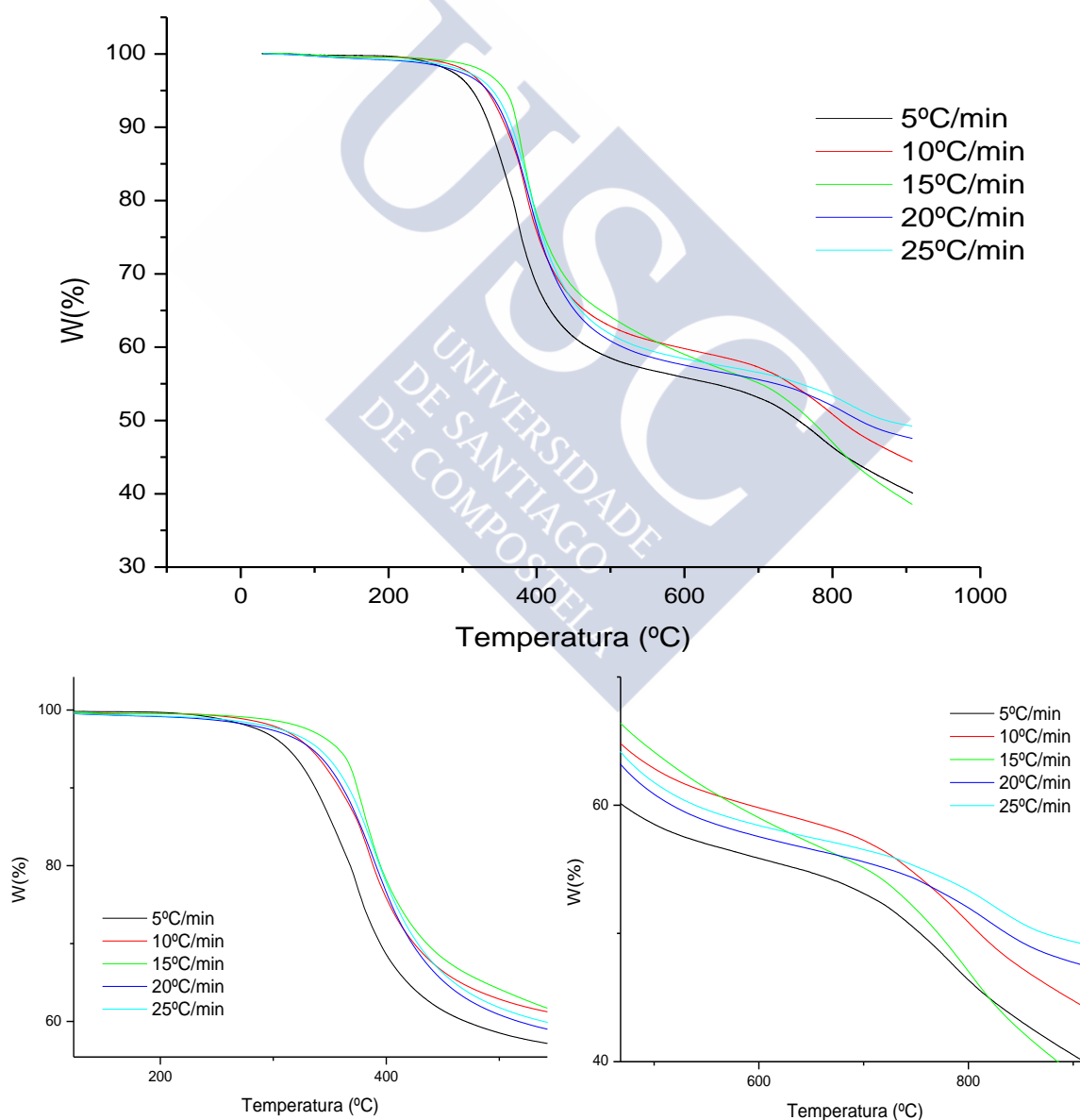


Figura 3.8 Evolución de las curvas experimentales de la pérdida de masa a las distintas velocidades de calentamiento.

La transición de Curie no aparece en las curvas de termodegradación sin la presencia de un imán. La posible reorganización molecular de nuestro polímero en una orientación preferencial (Figura 3.4) podría generar una fuerza de interacción en la dirección del campo gravitatorio terrestre. Esta fuerza aumentaría el peso aparente de la muestra y por lo tanto modificaría la curva de termodegradación. Esto se refleja en que nuestros experimentos están muy influenciados por el peso de la muestra; es decir, que cuanto más o menos hierro contenga cambiaría la fuerza de interacción. Un ejemplo de este tipo de comportamiento se puede observar en la Figura 3.9 donde aparecen tabulados los valores de la temperatura de termodegradación de este material para masas diferentes de la misma muestra a la velocidad de 15°C/min.

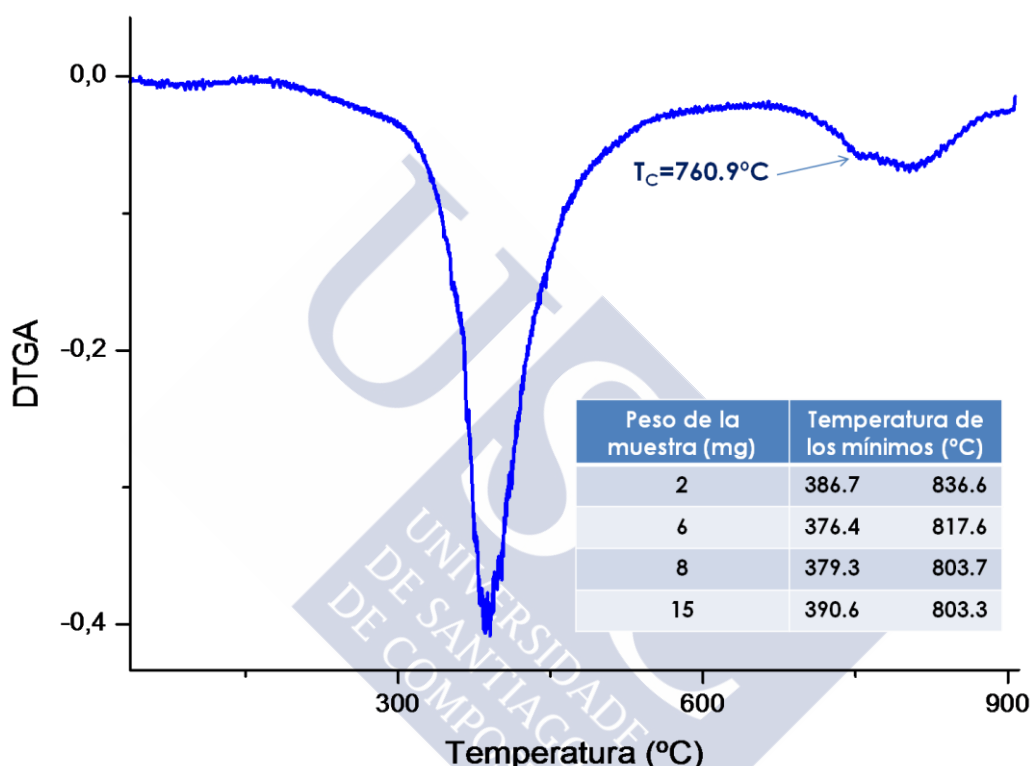


Figura 3.9 Curva DTGA de la muestra de BADGE n=0/Hemina 6:1 molar para la velocidad de 15°C.

Para el caso de materiales amorfos esta primera transición aparece a 373°C[38], y coincide con la primera etapa de la termodegradación del material. A causa de todo esto y dependiendo de la fuerza de interacción que depende de la estructura morfológica de la muestra es difícil obtener una repetitividad en las curvas de TGA. De ahí su comportamiento anómalo al aumentar la velocidad de calentamiento.

4. Espectroscopia de infrarrojo

En este apartado se muestran los espectros obtenidos por FT- IR tanto de los productos de partida como de las muestras de resina epoxi modificada con Hemina.

Los ácidos carboxílicos en fases condensadas pueden encontrarse en forma de dímeros Figura 4.1:

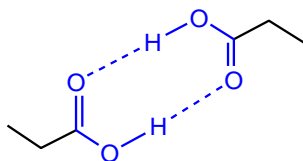


Figura 4.1 Ácidos carboxílicos formando dímeros.

En fase vapor (temperaturas superiores a 150°C) predominan las especies monoméricas en el equilibrio. La fuerte asociación por enlaces de hidrógeno en fases condensadas modifica notablemente los espectros IR respecto a los obtenidos en fase vapor.

En la Figura 4.2 podemos ver el espectro FTIR de la Hemina en el que se ven las siguientes bandas que caracterizan a los ácidos carboxílicos[39]:

- ν_{OH} : Para las especies diméricas es una banda muy ancha, extendida de 3300 a 2500 cm^{-1} , usualmente centrada en 3000 cm^{-1} y hombros hacia 2700-2500 cm^{-1} . Sin embargo para las especies libres, es una banda fina en 3580-3500 cm^{-1} .
- $\nu_{C=O}$: en las especies diméricas de ácidos carboxílicos saturados presentan esta banda en 1725-1680 cm^{-1} .
- $\delta_{OH} + \nu_{C-O}$: estas vibraciones se acoplan en los ácidos dando lugar a dos bandas en 1440-1210 cm^{-1} , comúnmente identificables por su anchura e intensidad. La primera en 1440-1395 cm^{-1} , se asigna como esencialmente δ_{OH} y la segunda, en 1315-1210 cm^{-1} , como ν_{C-O} .
- γ_{OH} : el movimiento de vibración fuera del plano de los hidrógenos produce una banda ancha de intensidad media en 960-880 cm^{-1} .

La absorción a 989 cm^{-1} se atribuye a la vibración de N-Fe. La banda de absorción intensa entre 770-710 cm^{-1} se atribuye a la vibración del enlace CH del pirrol.

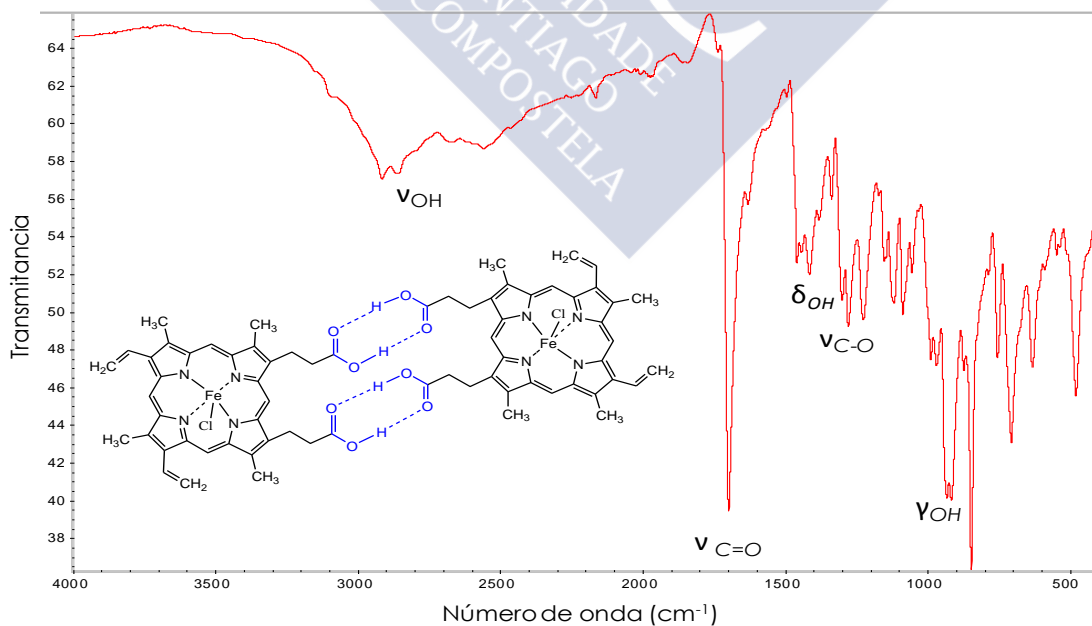


Figura 4.2 Espectro FTIR de la hemina

Los espectros de las porfirinas y las metaloporfirinas difieren considerablemente debido a que el metal le da mayor simetría al complejo disminuyendo las bandas de

absorción. La mayoría de las vibraciones metal-ligando se encuentran en el infrarrojo lejano y dependerán del metal utilizado. En la Figura 4.3 se puede ver una banda a 347 cm^{-1} para la muestra de Hemina que se corresponde con la vibración del enlace Fe-Cl mientras que esa señal desaparece totalmente para la muestra de la resina curada. Esto indica que el átomo de cloro se libera durante la reacción, permitiendo así, que el Fe^{3+} actúe como ácido de Lewis catalizando las reacciones de entrecruzamiento de la resina.

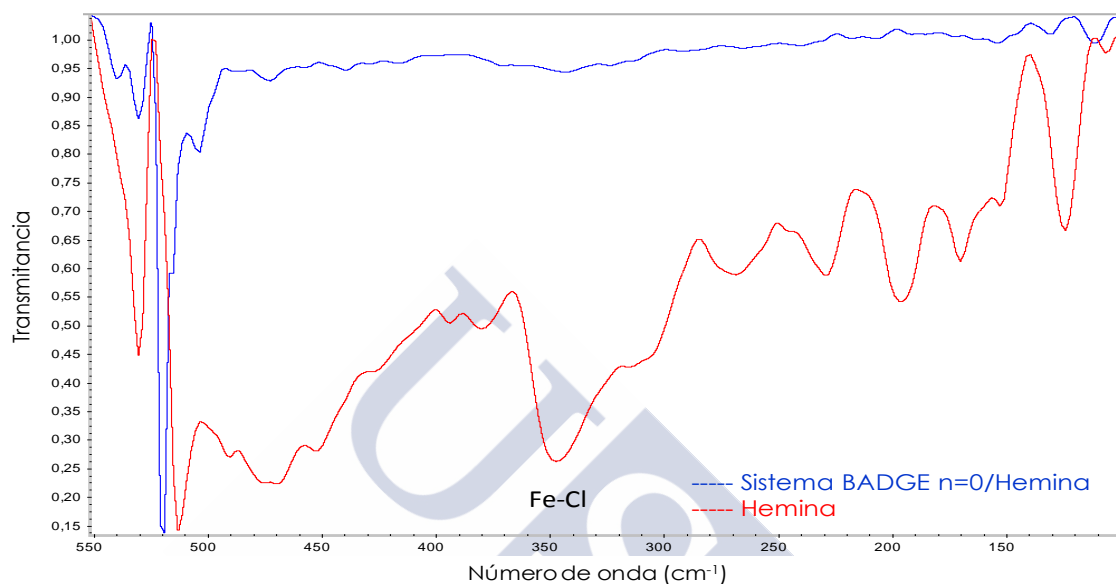


Figura 4.3. Infrarrojo lejano de las muestras de Hemina y del sistema epoxídico BADGE $n=0$ /Hemina

La Figura 4.4 compara los espectros infrarrojos obtenidos para el sistema epoxídico BADGE $n=0$ /Hemina a diferentes proporciones molares de resina.

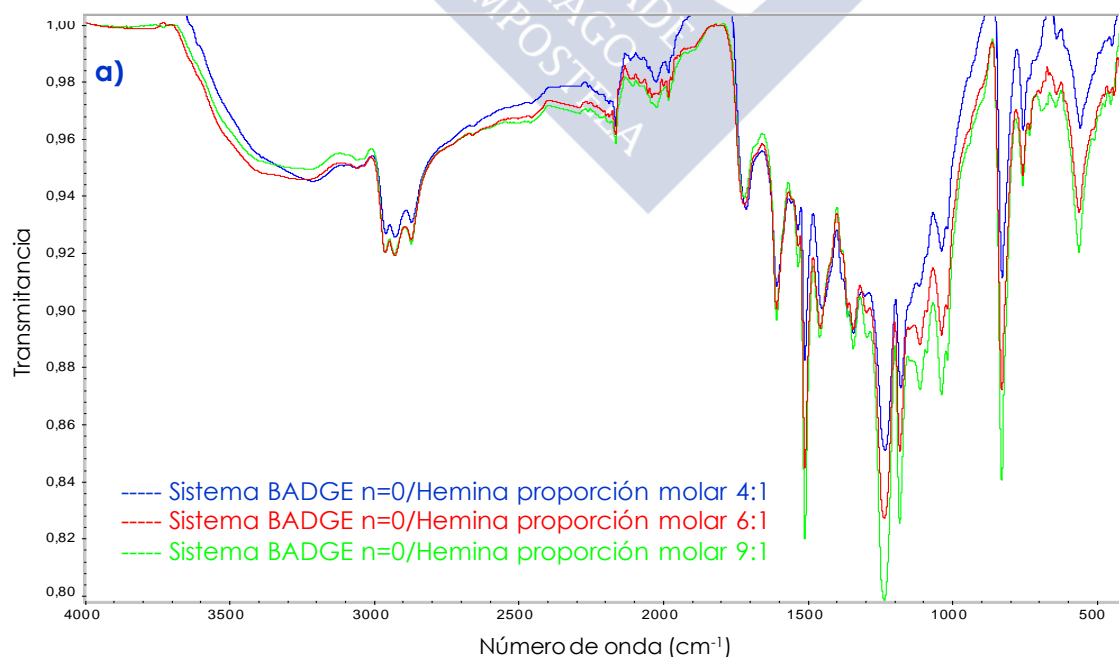


Figura 4.4: a) Espectros infrarrojos obtenidos para el sistema epoxídico BADGE $n=0$ /Hemina a diferentes proporciones molares de resina

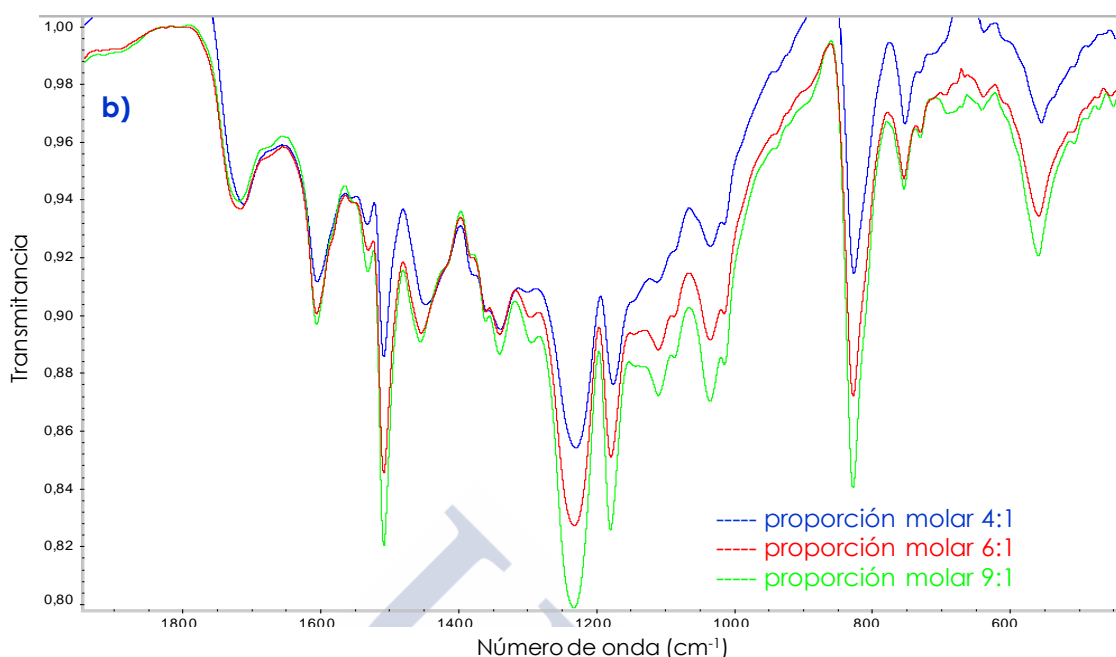


Figura 4.4: b) Ampliación de los espectros de la imagen a) en el intervalo 1950-450 cm^{-1} .

Suponiendo que la concentración de Hemina es constante y que reaccionaría la misma cantidad de ácido, ajustamos todos los espectros a la señal del carbonilo. Se puede ver entonces que las señales ubicadas a 1610 y 1510 cm^{-1} , se intensifican a medida que aumentamos la proporción de resina. Estas bandas, que no presentan cambios significativos a lo largo del curado, están asociadas a los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}-\text{C}$ presentes en los anillos bencénicos de la resina. Las bandas en el rango de 2965-2873 cm^{-1} se deben a la vibración de extensión de $\text{C}-\text{H}$ de CH_2 y CH aromático y alifático. Estas bandas también crecen en intensidad a medida que aumentamos la concentración de epoxi. La señal a 1100 cm^{-1} asociada al enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en éteres alifáticos no aparece en la resina sin curar y tampoco en la resina curada a la proporción 4:1. Sin embargo aparece en la proporción 6:1 y aun es mayor para la proporción 9:1. Esto corrobora que la aparición del hombro asimétrico que veíamos en los termogramas de las muestras con mayor exceso de epoxi es debido a la reacción de eterificación.

En la Figura 4.5 se observan los siguientes cambios: un incremento significativo de la transmitancia a 3450 cm^{-1} que puede ser asignado a los grupos hidroxilo que se forman durante la polimerización. Este aumento va acompañado de un descenso de la intensidad a 915 cm^{-1} , señal asignada a los grupos epoxi. La banda intensa que teníamos en la Hemina pura a 1698 cm^{-1} , que se corresponde con los ácidos carboxílicos, disminuye a la vez que aumenta una nueva banda en 1719 cm^{-1} asociada a la formación de los grupos éster. Por último, la eterificación queda evidenciada por la observación del aumento de intensidad de la banda de vibración para éteres alifáticos ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) en 1100 cm^{-1} .

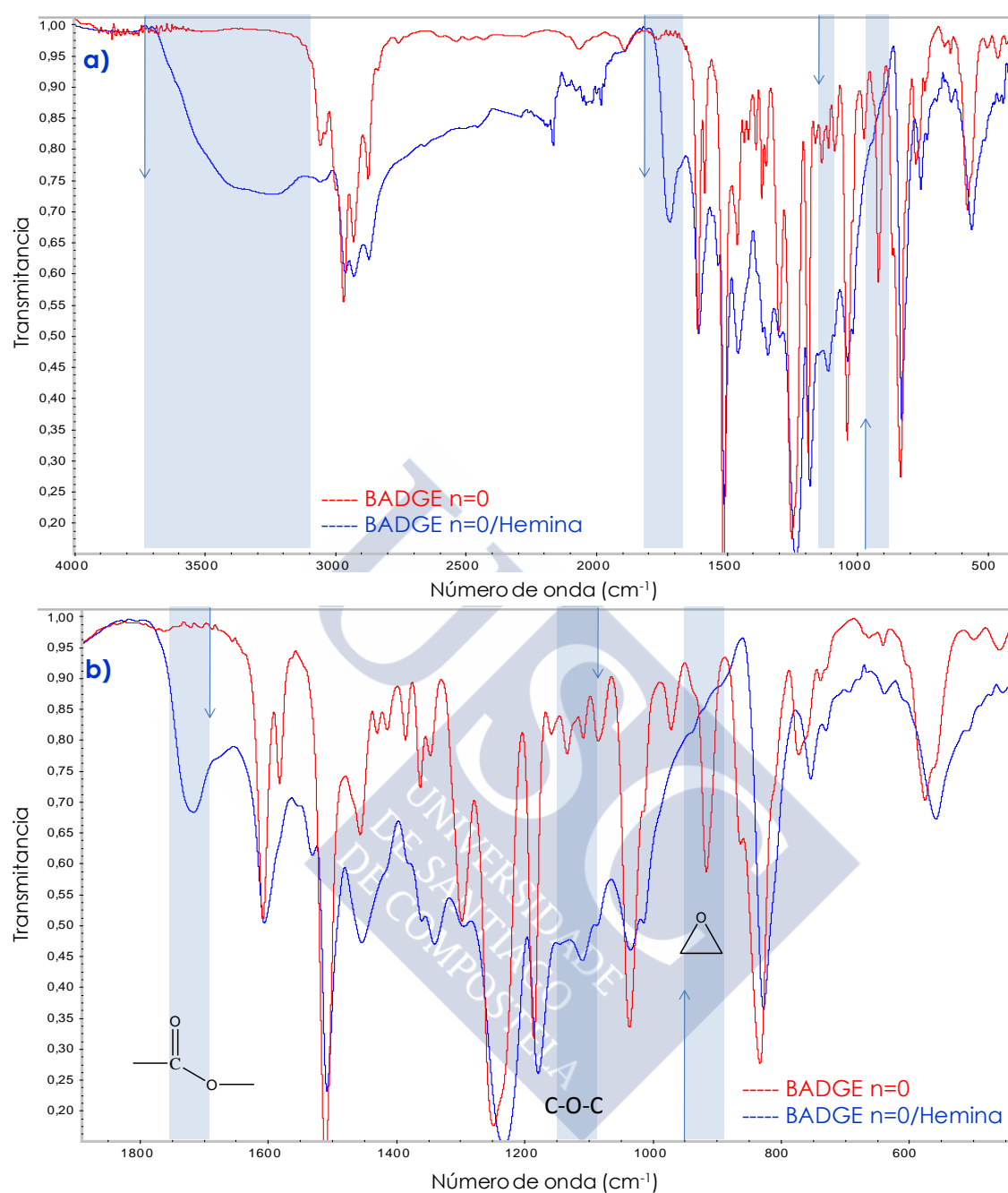


Figura 4.5: a) Espectros FT-IR del BADGE $n=0$ y del sistema epoxídico BADGE $n=0$ /Hemina curado en la proporción 6:1 (mol/mol); b) Ampliación de los espectros de la imagen superior en el intervalo 1900-450 cm^{-1}

5. Medidas de susceptibilidad magnética

Una vez sintetizado el material, observamos que en ausencia de rozamiento, (como por ejemplo sobre la superficie del agua) éste se veía atraído fuertemente por un imán. (Figura 5.1).



Figura 5.1. Interacción del material epoxídico BADGE n=0/Hemina en presencia de un campo magnético. Experimento realizado durante la realización de la presente Tesis.

El objetivo de este apartado es conocer la naturaleza del momento magnético de Fe^{3+} así como estudiar las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética) del nuevo material formado.

5.1. Introducción

Al aplicar un campo magnético \vec{H} sobre un material éste sufre un proceso de imanación, generándose un vector \vec{M} definido como el momento magnético por unidad de volumen que aparece en el material. La susceptibilidad magnética χ del material está por tanto definida como:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_B M}{B} \quad (5.1)$$

donde B es la inducción magnética

Este fenómeno básicamente se explica como un proceso de alineamiento de los momentos magnéticos internos del material con el campo aplicado. Recordando que el momento magnético se asocia con una carga moviéndose en una trayectoria cerrada, el momento magnético de un átomo libre es debido a 3 efectos:

- El cambio de momento angular orbital producido al aplicar un campo magnético induciéndose un momento magnético
- El momento angular orbital de los electrones alrededor del núcleo
- El espín de los electrones

El efecto 1 es responsable del denominado diamagnetismo y los efectos 2 y 3 dan lugar al paramagnetismo.

El **diamagnetismo** está asociado a la tendencia de las cargas eléctricas a apantallar parcialmente el interior de un cuerpo con respecto a un campo magnético externo. La ley de Lenz establece que al cambiar el flujo magnético a través de un circuito eléctrico, se induce en éste una corriente que se opone al cambio de flujo. En un superconductor o en una órbita electrónica dentro de un átomo la corriente

inducida persiste mientras el campo está presente. El campo magnético producido por la corriente inducida se opone al campo externo. El momento magnético asociado a esa corriente es un momento diamagnético.

Para materiales diamagnéticos, la susceptibilidad magnética, se calcula como:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_B M}{B} = -\frac{\mu_B N Z_e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (5.2)$$

$$\chi < 0, |\chi| = 10^{-5} \text{ a T ambiente y } \chi \neq f(T)$$

siendo N el número de átomos por unidad de volumen, m la masa y Z el número de electrones.

El cálculo de la susceptibilidad diamagnética de un átomo aislado se reduce por tanto al cálculo del cuadrado medio de la distancia de los electrones al núcleo ($\langle r^2 \rangle$) para una distribución de electrones dentro del átomo que vendrá dado por la mecánica cuántica. El resultado de Langevin es una descripción aproximada de la contribución diamagnética en los sólidos y justifica la existencia de materiales con una susceptibilidad negativa e independiente de la temperatura.

Los materiales **paramagnéticos** muestran que:

$\chi > 0$, $|\chi| = 10^{-4}$ a T ambiente y $\chi = C/T$ donde C recibe el nombre de constante de Curie

En un átomo, los únicos electrones que pueden contribuir al momento magnético total del átomo son los que están en capas incompletas, generalmente electrones de valencia, dado que en las capas electrónicas completas el momento magnético orbital y de spin es cero. Como la mayoría de los átomos tienen capas incompletas, también tendrán momento magnético no nulo. Pero esto sólo es cierto para átomos libres, no para átomos dentro de una red cristalina, ligados entre sí por fuerzas de enlace. La razón es que la energía de intercambio de los electrones de átomos vecinos normalmente mínima cuando sus spines están dispuestos de forma antiparalela y de ahí que el momento dipolar total de la molécula sea nulo.

En los cristales iónicos los electrones externos de un átomo son transferidos para completar la capa de su vecino, de modo que ambos iones tendrán capas electrónicas completas y tendremos un momento magnético nulo. Por tanto, el paramagnetismo sólo se dará en sólidos formados por átomos con capas incompletas, además de las ocupadas por electrones de valencia.

Existen cinco grupos de elementos donde ocurre esto:

- grupo del Fe → capa 3d incompleta
- grupo del Pd → capa 4d incompleta
- lantánidos → capa 4f incompleta
- grupo del Pt → capa 5d incompleta
- actínidos → capa 5f incompleta

Además, los metales muestran también paramagnetismo debido a los electrones de conducción. Este paramagnetismo muestra la propiedad de que la susceptibilidad es prácticamente independiente de la temperatura.

El sistema paramagnético tiene una susceptibilidad positiva, y a altas temperaturas y bajo campos magnéticos sigue la ley de Curie [40-41]

$$\chi = \frac{Ng\mu_B^2 J(J+1)}{3K_B T} = \frac{C}{T} \quad (5.3)$$

donde C es la constante de Curie, N es el número de átomos magnéticos, K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura en K, μ_B es el magnetón de Bohr y g es el factor de desdoblamiento espectroscópico; el cual tiene un valor muy cercano a dos para un electrón libre. Para átomos con más de un electrón, es necesario considerar la combinación de todos los espines y momentos orbitales. El método utilizado es el llamado acoplamiento Russell-Saunders y consiste en un vector suma de todos los números cuánticos l y s para formar los valores resultantes L y S. Estos se combinan para formar el número cuántico de momento angular total J. El factor g, viene dado por la ecuación de Lande:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5.4)$$

Los materiales **ferromagnéticos** y **ferrimagnéticos** presentan un momento dipolar magnético espontáneo en ausencia de campo magnético aplicado observándose este fenómeno solo por debajo de una temperatura dada. Su comportamiento es, por ello, distinto al de los materiales paramagnéticos, cuyos dipolos elementales han de ser orientados por un campo magnético para exhibir momento magnético.

Estos fenómenos son debidos a interacciones de naturaleza cuántica entre iones magnéticos. Dichas interacciones son lo suficientemente fuertes como para producir el alineamiento mutuo de los momentos magnéticos. La interacción alineadora entre iones magnéticos sólo será importante si es grande comparada con los mecanismos que pueden alterar la ordenación, especialmente la energía térmica vibracional que naturalmente tenderá a desordenar el material. Los tipos de ordenaciones de espines electrónicos que dan lugar a un momento magnético espontáneo (excepto en el caso del antiferromagnético simple) se pueden ver en la Figura 5.2.

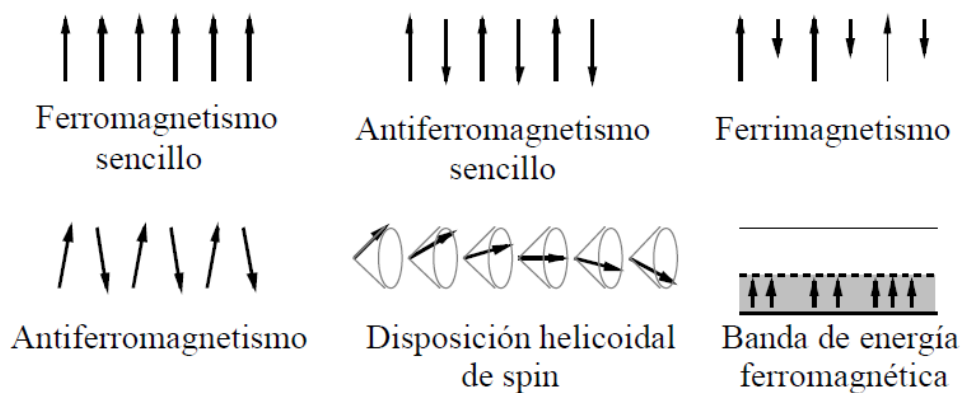


Figura 5.2. Ordenamiento de espines electrónicos.[40]

Las principales observaciones experimentales asociadas a los materiales ferromagnéticos son las siguientes:

a) En los materiales ferromagnéticos se observa una imanación espontanea M_s en ausencia de campo magnético externo.

b) La imanación espontanea varía con la temperatura alcanzando un máximo para $T=0$ K y presentando una disminución continua al aumentar la temperatura hasta caer a 0 para una temperatura θ denominada temperatura de Curie ferromagnética.

c) Para $T > \theta$ el material experimenta una transición de fase ferromagnética-paramagnética con una susceptibilidad en la fase paramagnética dada por la relación:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (5.5)$$

modificación de la ley de Curie para materiales paramagnéticos en la cual χ no está definida para $T < \theta$ donde el material presenta imanación espontanea.

d) Un material ferromagnético no tiene una imanación espontanea en la misma dirección a lo largo de todo su volumen sino que presenta regiones más pequeñas de imanación de dirección uniforme llamadas dominios magnéticos con orientación al azar unas respecto a otras.

e) Los únicos elementos ferromagnéticos son: hierro (Fe), cobalto (Co), Níquel (Ni), gadolinio (Gd) y disprosio (Dy).

Los diferentes tipos de comportamiento magnético de los que hemos hablado se resumen en la Tabla 5.1 y la Figura 5.3 muestra una comparación de la dependencia de la temperatura de sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas

Tabla 5.1 Algunos tipos de comportamiento magnético

Tipo	Susceptibilidad magnética χ			Origen
	Signo	Magnitud	Dependencia del campo	
Diamagnetismo	-	10^{-5} emu	Independiente	Campo inducido, circulaciones electrónicas de pares de electrones
Paramagnetismo	+	$0-10^{-4}$ emu	Independiente	Momento angular del electrón
Ferromagnetismo	+	$10^{-4}-10^{-2}$ emu	Dependiente	Alineamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo de los momentos de átomos adyacentes
Antiferromagnetismo	+	$0-10^{-4}$ emu	Dependiente	Apareamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo

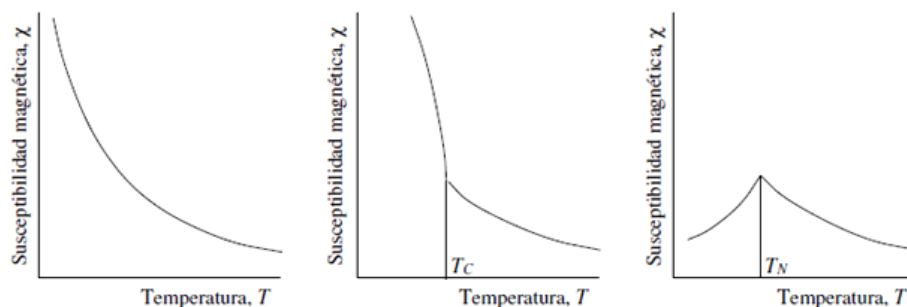


Figura 5.3. Comparación de la dependencia de la temperatura de sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas. **a)** Una muestra paramagnética siguiendo la ley de Curie; **b)** En una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de curie T_C , el efecto cooperativo de los iones se traduce en un fuerte aumento de la susceptibilidad; **c)** En una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Néel T_N , la interacción de los iones se traduce en una disminución de la susceptibilidad.

5.2. Experimental

Las mediciones se realizaron en un equipo PPMS 6000 modelo PM90-L en el intervalo de temperaturas 2.3-292K y en campos magnéticos de hasta 9 Tesla. La muestras se encapsularon para colocar en el portamuestras.

5.3. Resultados y discusión

El estudio del comportamiento magnético y electrónico de ferroporfirinas y hemoproteínas es un campo importante, no sólo para la investigación básica, sino también para la investigación aplicada. La mayoría de las moléculas biológicas son diamagnéticas a diferencia de las protoporfirinas de hierro, que exhiben propiedades paramagnéticas.

Las propiedades magnéticas de las ferroporfirinas y hemoproteínas ya se han estudiado con anterioridad. Sin embargo, el conocimiento de este tema está incompleto debido al estrecho rango de temperaturas y campos magnéticos y es a menudo inconsistente[42-44]. Sólo hay unas pocas publicaciones que hablan de medidas de la anisotropía magnética, y en el caso de las ferroporfirinas solamente en una pequeña parte[44-45].

La hemina tiene un ión Fe^{3+} situado en la estructura plana del anillo de porfina con la unión de los dos sitios disponibles para la coordinación del ligando fuera del plano una vez que se retira el ion cloruro. Se ha demostrado que la naturaleza del ligando afecta a la rotación de los cinco electrones d en el hierro[46]. Cuando se une a ligandos de campo fuerte, por ejemplo, el cianuro, el par de electrones d forman una configuración de bajo spin $^2T_{2g}$ ($S = 1/2$). Los ligandos de campo débil, por ejemplo cloruro, fluoruro o agua, causan que los electrones d permanezcan desapareados en un estado de alto espín $^6A_{1g}$ ($S = 5/2$). La azida es un ligando, que es

² Temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético en los materiales, pasando éstos a comportarse como materiales paramagnéticos. Es una propiedad específica de cada material.

conocido por tener una fuerza intermedia, y cuando se unen a ciertas porfirinas, puede causar que los electrones d asuman más de un estado de espín dependiendo de varios factores[47].

La hemina disuelta en una mezcla de piridina-cloroformo se encuentra en un equilibrio térmico entre el bajo-spin ($S=1/2$) y de alto espín ($S=5/2$) [45, 48]. Debido a que el estado de espín influye en la naturaleza química, incluyendo la afinidad de enlace y en la estructura de unión entre el Fe^{3+} y el anillo de porfirina, es interesante examinarla posibilidad de detectar el estado de espín electrónico de la hemina y su naturaleza dinámica en sólidos. Ishii et al [49] demostraron que la Hemina en estado sólido se encuentra mayoritariamente en un estado de alto espín ($S=5/2$)

Para tener una visión más amplia del comportamiento magnético de la hemina dentro de la estructura tridimensional que forma con el BAGDE $n=0$ se llevó a cabo un estudio por medio de la susceptibilidad magnética mediante la aplicación de una corriente continua.

La figura 5.4 muestra la susceptibilidad DC del sistema BADGE $n=0$ como una función de la temperatura medida en un campo magnético de 1 T. La inversa de la susceptibilidad DC como una función de la temperatura se muestra en la Figura 5.4.

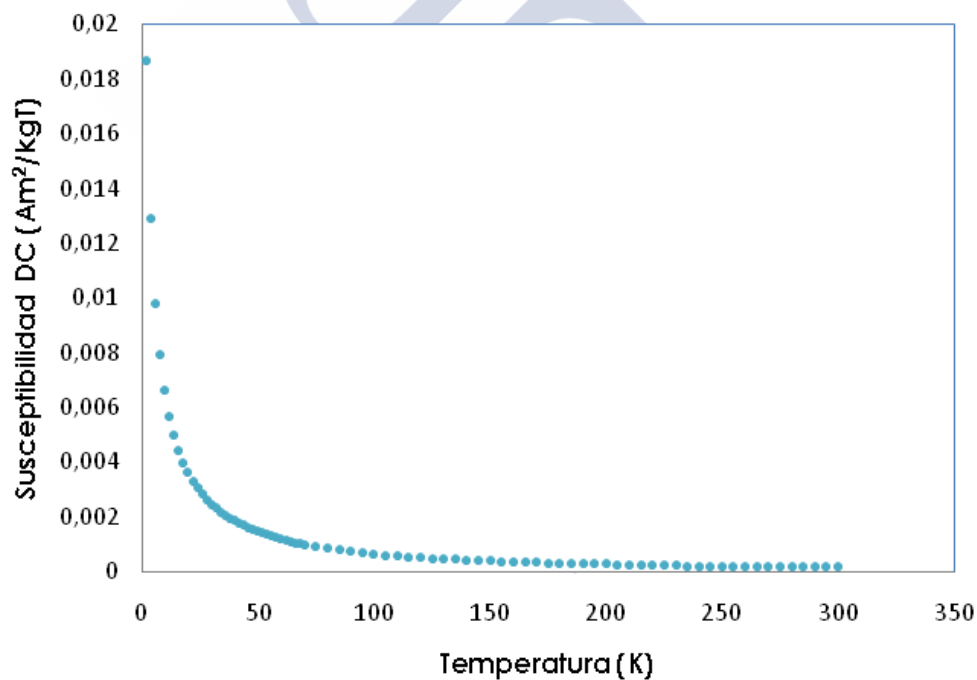


Figura 5.4. Susceptibilidad DC del sistema epoxídico BADGE $n=0$ /Hemina como una función de la temperatura.

Se puede ver que χ^{-1} sigue la ley de Curie-Weiss, por lo que se hizo un ajuste lineal a partir de la ecuación (5.6) de los datos experimentales que se muestran en la Figura 5.5.

$$\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta) \quad (5.6)$$

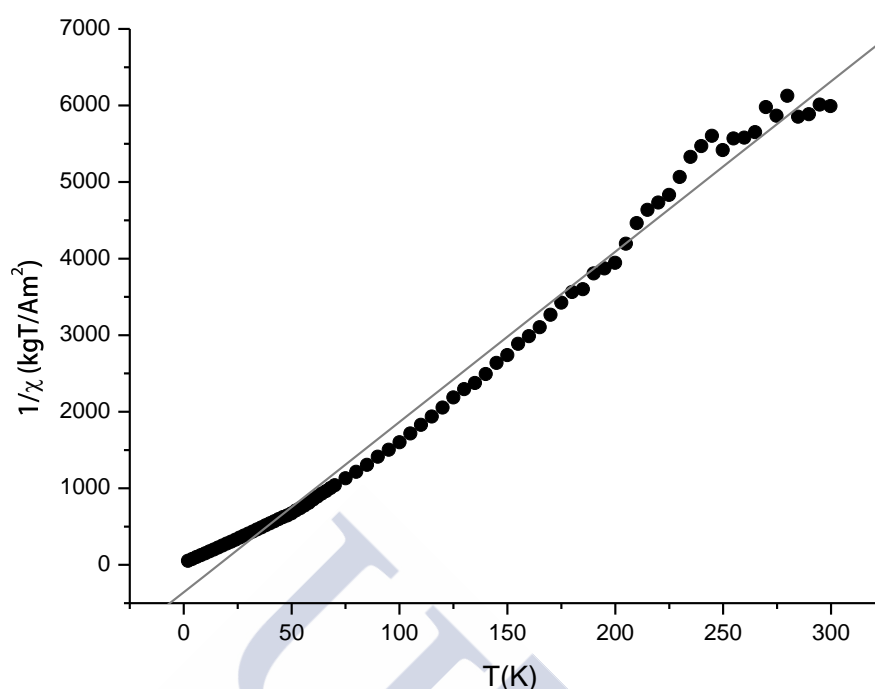


Figura 5.5. Inversa de la susceptibilidad del sistema epoxídico BADGE $n=0$ /Hemina como una función de la temperatura y ajuste lineal de los datos experimentales a ley de Curie-Weiss (línea continua).

Del ajuste se obtiene la constante de Curie (C) como la pendiente de la recta y la Temperatura de Weiss (θ) de la ordenada en el origen. Conocida C y de acuerdo a la ecuación (5.6) podemos conocer en que espín electrónico se encuentra el hierro dentro del polímero.

$$C = \frac{N \mu_B^2 g^2 s (s + 1)}{3k_B} \quad (5.7)$$

dadas $C=0.045$ y $\theta=16.1$.

El momento magnético efectivo ($\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$) calculado a partir de de la ecuación 5.7 (tomando $g = 2$) es 5.99. Este valor experimental es prácticamente igual al calculado teóricamente para el Fe^{3+} con $S = 5/2$ ($\mu_{eff} = 5.92$). Estudios anteriores sobre la hemina pura afirman que el Fe^{3+} tiene un $S=5/2$ ($\mu_{eff} = 5.92$ -5.97) [42-43]. Por lo tanto podemos decir que después de reaccionar con la resina el hierro permanece en el estado de alto espín ($5/2$), hecho que corrobora también los experimentos realizados por resonancia magnética nuclear de sólidos. Otros autores [49] demostraron que la Hemina en estado sólido se encuentra mayoritariamente en un estado de alto espín ($S=5/2$). La diferencia entre un estado de alto o bajo espín de las porfirinas de hierro es muy importante desde el punto de vista de sus funciones biológicas y también es interesante desde el punto de vista magnético.

A bajas temperaturas, se observa un fuerte aumento de la susceptibilidad. Ese aumento fuerte de la susceptibilidad podría estar asociado con el fortalecimiento de las interacciones ferromagnéticas de corto alcance que parecen ser compatibles con

el valor positivo de la temperatura de Weiss paramagnética ($\theta=16.1$), calculada a partir de la fórmula Curie-Weiss[50].

En la región paramagnética ($T > 150$ K), la susceptibilidad obedece a la ley de Curie-Weiss con un valor positivo de la temperatura de Curie-Weiss $\theta=31.76$ K. A temperaturas bajas ($T < 20$ K), se observa un aumento rápido de la susceptibilidad.

6. Caracterización del sistema epoxi modificado con Hemina mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido.

El espectro de RMN ^1H de la Fe(III)PPIX (Figura 6.1), muestra notables diferencias con respecto a los espectros de la mayoría de las sustancias orgánicas. El anillo tetrapirrólico de la porfirina posee como átomo central el ion Fe^{3+} , de alto espín ($S=5/2$), con electrones desapareados en el orbital d, el cual es responsable de alterar significativamente el campo magnético observado por los núcleos resonantes de la molécula, en comparación con un sistema diamagnético (Figura 6.2). Como consecuencia, las relajaciones, longitudinal y transversal, y los desplazamientos químicos, se ven muy afectados [51].

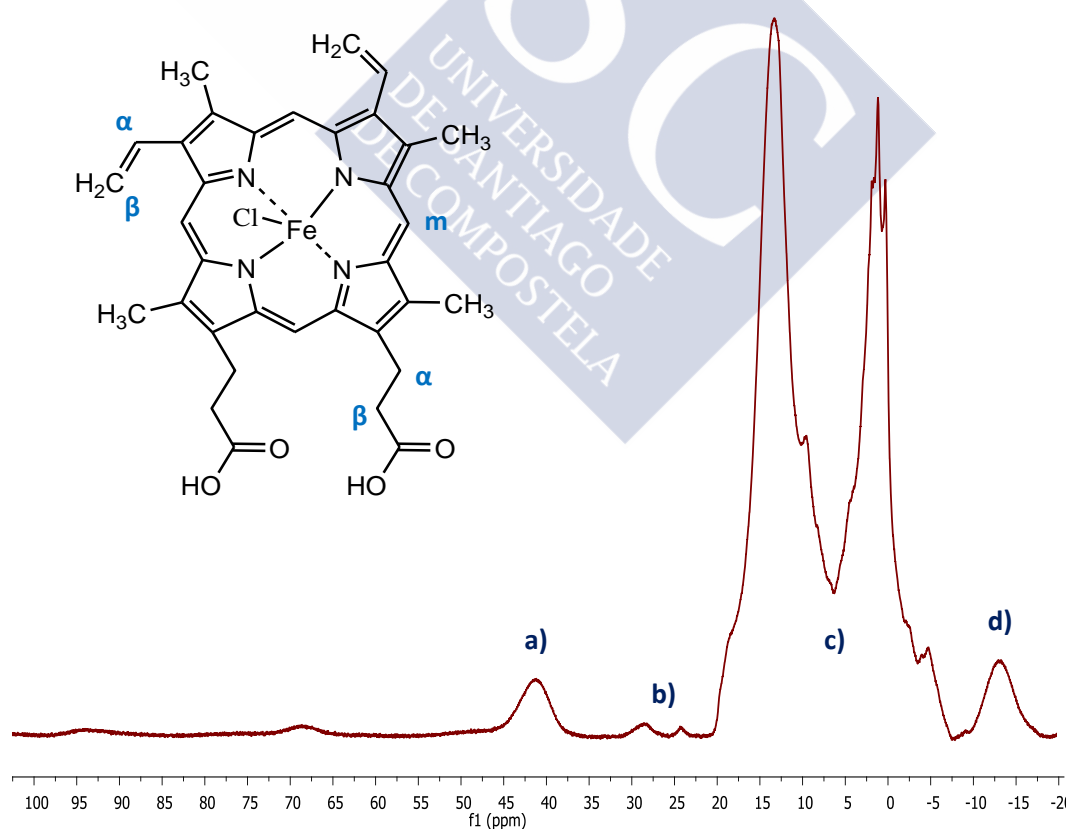


Figura 6.1 Espectro RMN de ^1H con filtro de doble cuanto (HDQfilter) de la Hemina. Las asignaciones propuestas de los señales son: **a)** grupos metilo, **b)** $\alpha\text{-CH}$ vinilo y $\alpha\text{-CH}_2$ propionilo, **c)** cis y trans $\beta\text{-CH}_2$ vinilo y $\beta\text{-CH}_2$ propionilo y **d)** protones en las posiciones meso.

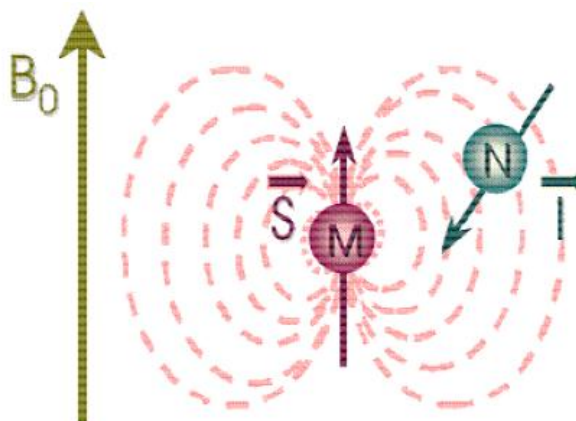


Figura 6.2: Momento magnético originado por el spin electrónico, S , en un campo magnético, B_0 . El núcleo resonante ve modificado sus parámetros de RMN debido a la presencia de electrones desapareados en el ion metálico

El cómo afectan las interacciones espín electrónico-núcleo resonante ($S-I$), a los parámetros en RMN es una discusión de gran relevancia. En primer lugar, el principal factor que determina la observación de los protones de la Fe(III)PPIX paramagnética es el tiempo de relajación electrónica del ion Fe^{3+} , t_s . Como los electrones se relajan mucho más rápidamente que los núcleos, el electrón le está proporcionando al núcleo una fuente continua de relajación adicional mucho más eficiente e intensa que otro mecanismo. En consecuencia, los núcleos que observan electrones desapareados poseen tiempos de relajación T_1 y T_2 , mucho más cortos que los que poseerían en ausencia de ese efecto paramagnético. Si el electrón se relaja muy rápidamente ($<t_s$), el efecto sobre los núcleos resonantes cercanos se verá disminuido, aumentando el tiempo de relajación nuclear que favorece la observación de señales estrechas, por ejemplo, el ion Fe^{3+} de bajo espín ($S = 1/2$), con $t_s = 10^{-11}$ - 10^{-13} s. En caso contrario, si el electrón relaja muy lentamente ($>t_s$), el efecto sobre los núcleos resonantes cercanos será mayor, disminuyendo el tiempo de relajación de los núcleos generando, en consecuencia, señales anchas y difíciles de observar. Este caso es característico del ion Fe^{3+} presente en la porfirina del grupo hemo, el cual posee $t_s = 10^{-9}$ - 10^{-11} s. En definitiva, la velocidad de relajación electrónica será la que regule las velocidades de relajación de los núcleos resonantes y, estos últimos determinan las señales observadas en el espectro, que en caso extremo, pueden incluso no observarse[52]. En segundo lugar, los desplazamientos químicos inusuales observados en el espectro de la Fe(III)PPIX, se deben a la suma de dos contribuciones: la debida al desplazamiento químico de los protones en ausencia del efecto paramagnético (δ^{dia}), y en presencia de éste, por acoplamiento entre los electrones desapareados y el núcleo resonante (δ^{para}). Esta última contribución se conoce como desplazamiento hiperfino. Según Bertini y col [51], dicho desplazamiento puede surgir de dos tipos de interacciones, a saber:

a.- Interacciones de Fermi o de contacto (δ^{con}), que se produce a través de enlaces químicos por mecanismos de transferencia de densidad electrónica directa o polarización de espín. Este tipo de interacción generalmente deja de ser operativo para más de cuatro enlaces y las señales suelen aparecer con δ superiores a los 20 ppm.

b.- Interacciones dipolares o de pseudocontacto (δ^{pc}), donde el electrón genera un momento magnético con una determinada orientación espacial respecto a la estructura de la molécula, e interacciona a través del espacio, por el mecanismo de acoplamiento dipolar, con el momento magnético del núcleo resonante. La magnitud de esta contribución es generalmente inferior a la contribución de contacto. Por tal razón, los protones con contribución exclusiva de pseudocontacto aparecen a campo muy alto ($\delta = -20, -10$ ppm). Esta región del espectro se conoce como "zona pseudo-diamagnética".

Con base en esta información, se puede justificar la extensión en los desplazamientos químicos del espectro RMN ^1H de la Fe(III)PPIX, donde los grupos metilo, α -CH vinilo y α -CH₂ propionilo, por encontrarse a cuatro enlaces del ion Fe³⁺, predomina la interacción de contacto determinando así el desplazamiento hiperfino de dichos átomos. Los protones en las posiciones meso tienen contribución exclusiva de pseudocontacto y son los que aparecen a campo muy alto ($\delta = -20, -10$ ppm).

Las características espectrales del RMN ^1H después de la interacción con la resina se pueden ver en la Figura 6.3.

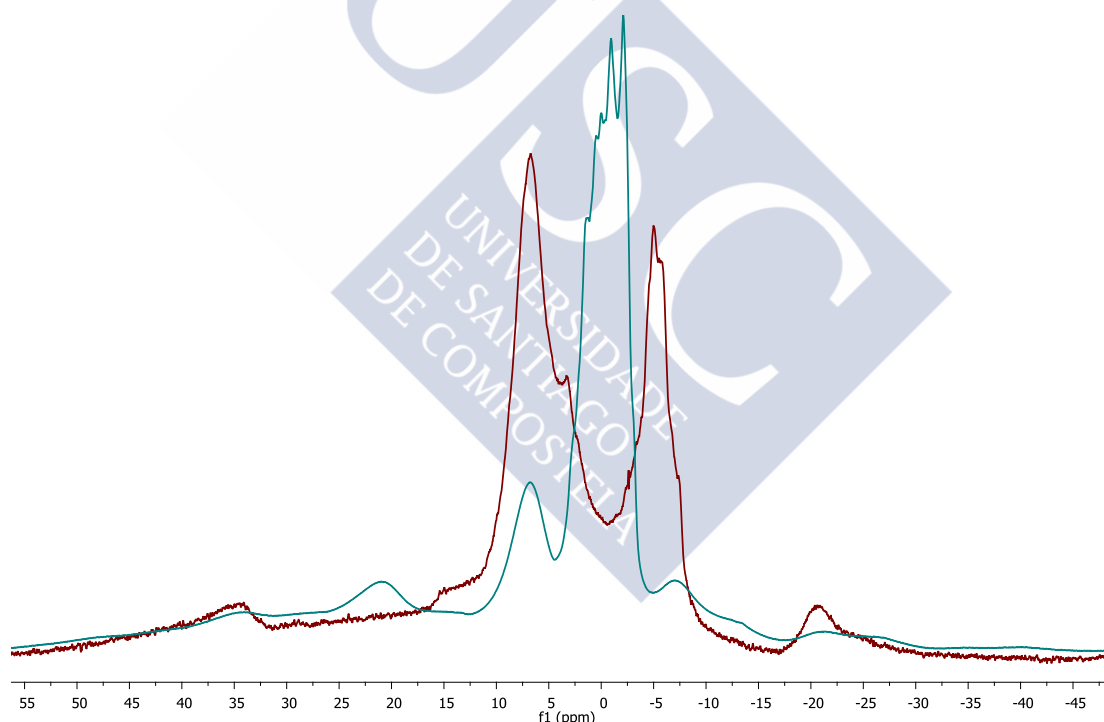


Figura 6.3 Espectro ^1H RMN MAS de la hemina (rojo) y de la resina curada con la hemina (azul)

Se mantienen una proporción de las mismas señales que teníamos para la Hemina[49, 53-54] y adicionalmente aparecen señales nuevas entre 0 y 5 relacionadas con el BADGE $n=0$ y los productos de entrecruzamiento entre ambos reactivos. Los OH salen a desplazamientos de entre 1 y 5 ppm, los grupos CH₂ próximos a los éteres alifáticos salen a 3.6 ppm. La señal que teníamos entre 10 y 12 asociada a los protones de ácidos carboxílicos en forma de dímeros desaparece, lo que confirma la reacción de estos con la resina.

7. Cinética de curado mediante DSC

En este apartado hemos realizado un análisis cinético desde el punto de vista isotérmico y dinámico.

7.1. Métodos isotérmicos

Método de Kamal

Utilizando los ensayos calorimétricos dinámicos realizados a la velocidad de calentamiento de 10°C/min, se determinó la relación óptima de mezcla BADGE n=0/Hemina utilizando el método basado en alcanzar el cambio máximo de entalpía. También se determinó la temperatura de transición vítrea del sistema, considerándola como el punto medio entre capacidades caloríficas inicial y final en una representación calorimétrica dinámica. La conversión fue determinada mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{T_{\text{máx}}}} \quad (7.1)$$

en la que ΔH_T es el calor generado a una determinada temperatura T y $\Delta H_{T_{\text{máx}}}$ es el calor total de reacción. Los valores de ΔH_T se determinan a partir de experimentos de DSC en modo isotérmico. La Figura 7.1 muestra las conversiones obtenidas para el rango de 190 a 260°C utilizado en este trabajo. Se puede ver que el valor máximo de conversión se alcanza a la temperatura de 230°C. Este intervalo de temperaturas está muy por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g , pero fue seleccionado debido a que a temperaturas cercanas a la T_g se obtuvieron conversiones muy bajas.

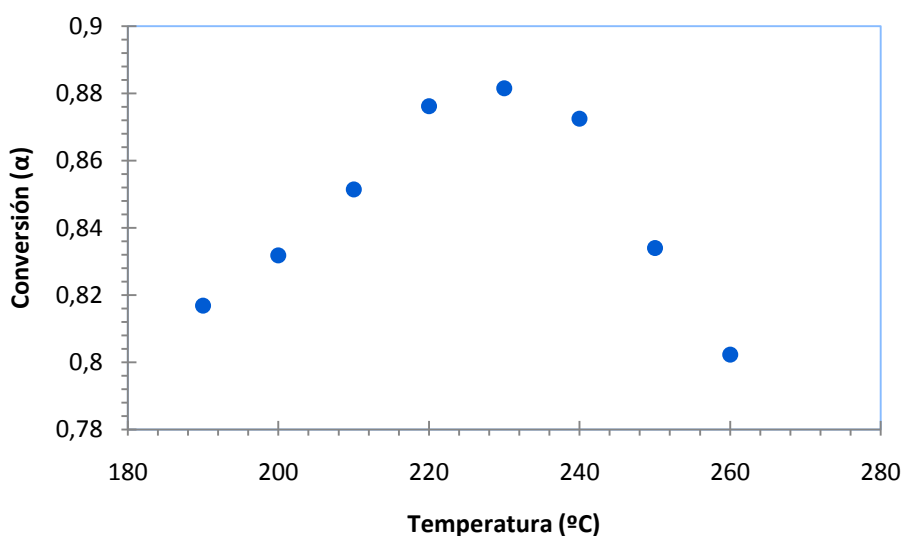


Figura 7.1. Grado de conversión, α , de la resina epoxi (BADGE, n=0) /Hemina a diferentes temperaturas.

El valor de $T_{\text{máx}}$ para el presente sistema es comparable con el observado para el(BADGE, n=0)/ quelato de Ni(II) [55] y más alto que los observados para otros sistemas en los que el reticulante es una diamina [56-59] (Tabla 7.1).

Tabla 7.1. Valores de $\Delta H_{r,\text{máx}}$ para el curado de (BADGE n=0) con diferentes agentes reticulantes.

Agente reticulante	$\Delta H_{r,\text{máx}}(\text{J g}^{-1})$	Referencia
Hemina	-488.3±8.4	Este trabajo
Isoforonadiamina	-519.5	[56]
Ciclohexano 1,2-diamina	-400.15	[57-58]
Ciclohexano 1,2-diamina con CaCO_3 como relleno	-324.17	[57-58]
Amantidina	-356	[59]
Sistema con quelato de níquel, $\text{Ni}(\text{en})_3\text{I}_2$	-707	[55]

Suponiendo que la velocidad del calor liberado durante el proceso de curado a temperatura constante es directamente proporcional a la velocidad de reacción, da / dt , [60] se puede escribir la siguiente ecuación como sigue:

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{1}{\Delta H} \right) \left(\frac{dH}{dt} \right) \quad (7.2)$$

De la ecuación anterior, es sencillo deducir el grado de conversión, [59]

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t dH/dT}{\Delta H_T} \quad (7.3)$$

donde t_0 es el tiempo inicial, y dH/dt es la velocidad de generación de calor (potencia térmica)

La Figura 7.2 muestra un experimento típico de flujo de calor versus tiempo a 230°C. Se puede observar un mínimo a aprox. 3 min. Este mínimo corresponde al flujo de calor máximo que se libera durante la reacción. Desde ese momento, la potencia aumenta alcanzando una meseta a flujo cero. Estos resultados se convierten en el grado de conversión como se ha indicado anteriormente.

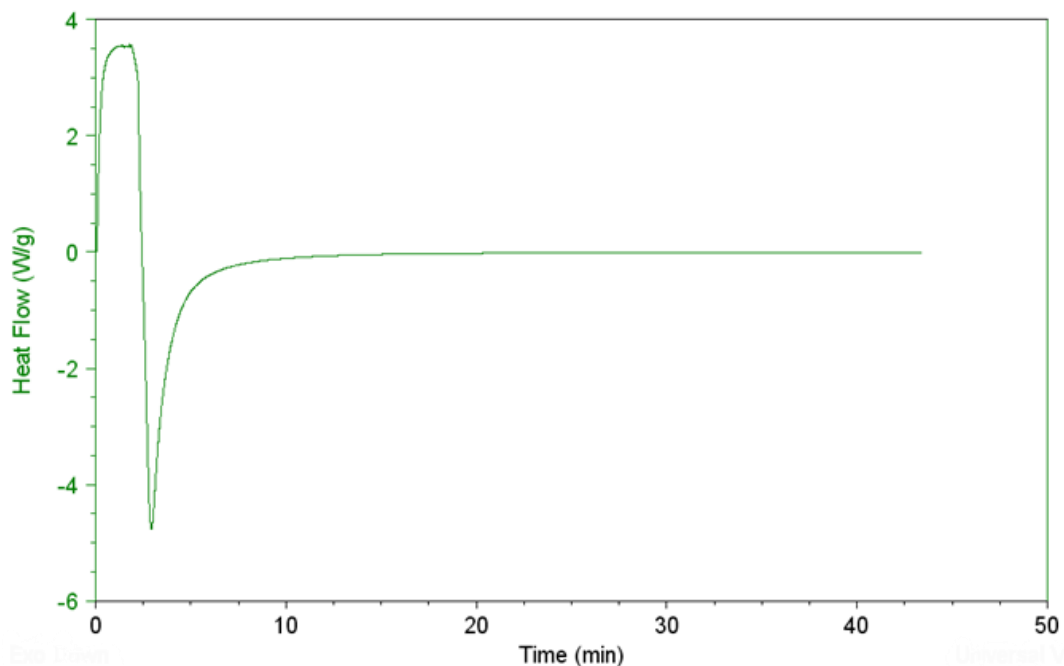


Figura 7.2. El flujo de calor en función del tiempo a temperatura constante (230°C).

La Figura 8.3 muestra el grado de conversión como una función del tiempo a diferentes temperaturas. En todos los experimentos, se puede observar que la conversión aumenta rápidamente con el tiempo de curado, alcanzando un valor constante.

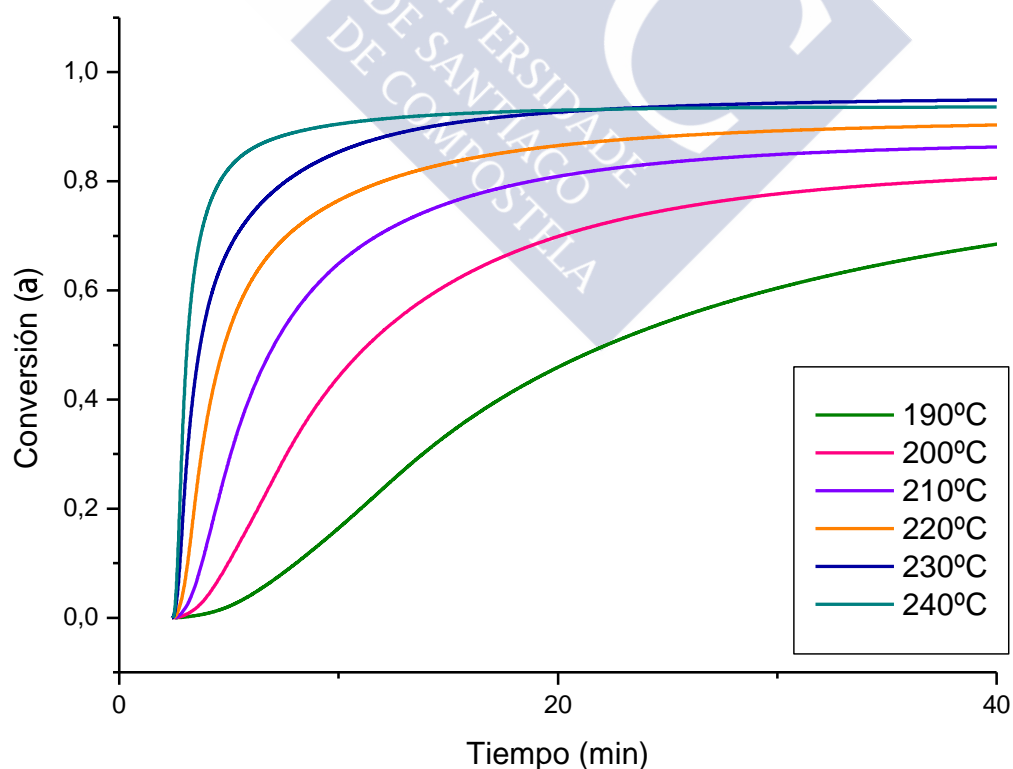


Figura 7.3. Grado de conversión en función del tiempo a diferentes temperaturas

La Figura 8.4 muestra las gráficas de la velocidad de reacción frente al grado de conversión a diferentes temperaturas de curado. Se puede observar que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura y que todas las curvas muestran un máximo que también depende de la temperatura. Se han observado perfiles similares para otros sistemas con BADGE, $n=0$ [56, 59].

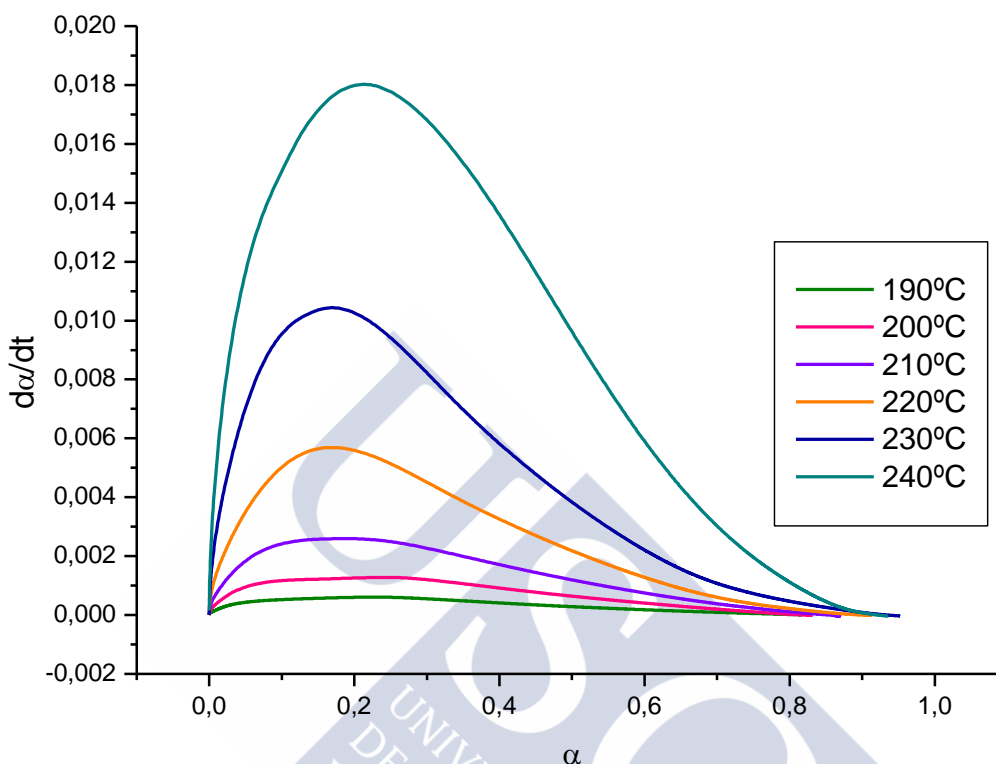


Figura 7.4. Velocidad de reacción frente a la conversión para los diferentes valores de temperaturas.

Este comportamiento sugiere que el modelo de reacción de curado de Kamal[61] puede usarse para determinar los coeficientes cinéticos y el orden global de la reacción de endurecimiento. El modelo se ha utilizado ampliamente en la bibliografía [56, 59].

Según este modelo, la velocidad de reacción de curado viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{da}{dt} = k_1(1-a)^n + k_2a^m(1-a)^n \quad (7.4)$$

donde el primer término es conocido como el mecanismo de orden- n y el segundo como el mecanismo autocatalítico. k_1 y k_2 son las constantes cinéticas, y n y m son los órdenes de reacción.

La Figura 7.5 muestra un ejemplo del ajuste de los resultados experimentales a la ecuación anterior para la temperatura de 220°C. Se puede observar que la concordancia entre los resultados experimentales y el modelo cinético es muy buena, lo que significa que la reacción de curado de este sistema está controlada por un mecanismo de cinética química.

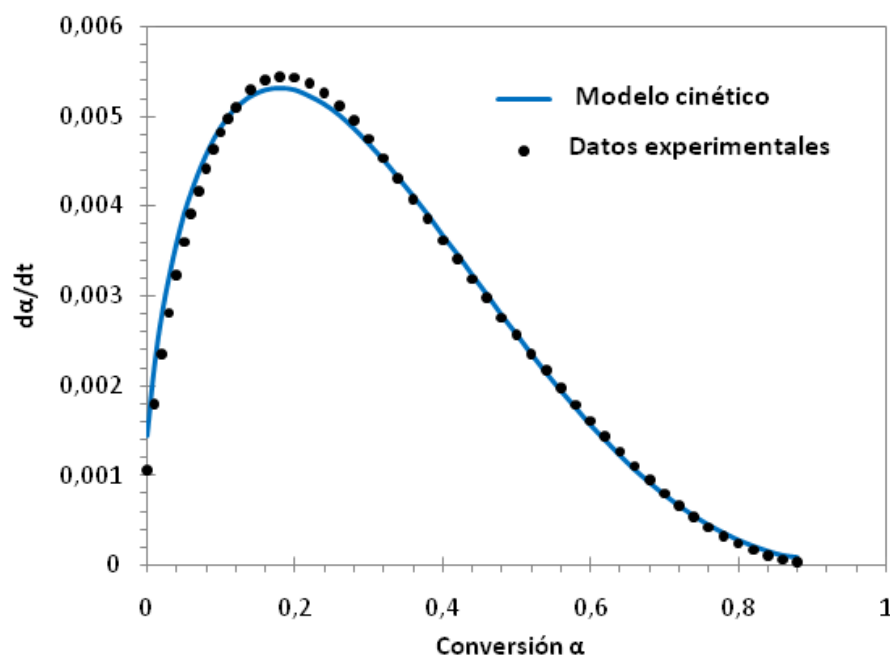


Figura 7.5 Velocidad de reacción versus conversión a 220°C, se comparan los resultados experimentales con aquellos obtenidos a partir del modelo cinético. Se representan solo una muestra representativa ($n=51$) de los puntos experimentales.

Cuando las desviaciones sistemáticas entre el modelo teórico y los datos experimentales aumentan con el grado de conversión por encima de un valor dado (generalmente a este valor se le conoce como la conversión crítica y es igual a 58%) [62], es necesario tener en cuenta el efecto de aumento de la difusión física en el proceso. Hay muchos ejemplos en la bibliografía que tratan sobre el efecto de difusión y están bien documentados[56, 58, 63-68]. En estos ejemplos, cuando las cadenas comienzan a ramificarse y entrecruzarse, la viscosidad del medio aumenta y la movilidad de los grupos que reaccionan se ve obstaculizada[64]. Así, la inexistencia de desviaciones sistemáticas permite concluir que la difusión no es significativa en el control de la velocidad de reacción en este sistema.

La Tabla 7.2 muestra los valores obtenidos para los parámetros cinéticos a diferentes temperaturas de curado. Se puede observar que k_1 y k_2 aumentan con la temperatura y $k_2 > k_1$. Este es un resultado lógico, ya que k_2 corresponde al mecanismo autocatalítico (Figura 7.6).

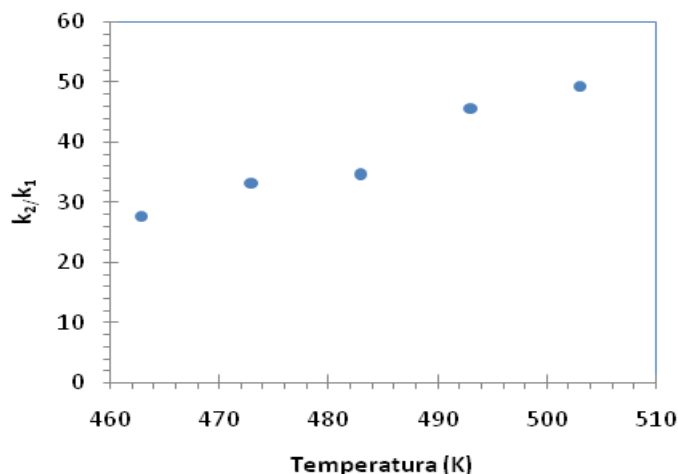


Figura 7.6 Relación de las dos constantes cinéticas, k_2 y k_1 , frente a la temperatura.

Tabla 7.2 Constantes de velocidad y órdenes de reacción para los mecanismos autocatalizado y orden n a las diferentes temperaturas de curado

T(°C)	$10^4 k_1$ (min ⁻¹)	$10^3 k_2$ (min ⁻¹)	m	n	O.R.
190	0.30±0.01	3.00±0.01	0.636±0.002	2.756±0.005	3.40
200	1.9*	6.31±0.02	0.663±0.003	2.7*	3.36
210	3.5*	12.17±0.06	0.634±0.002	2.752±0.005	3.38
220	6.6±0.7	25.66±0.21	0.652±0.008	2.7*	3.35
230	8.0*	39.38±0.48	0.542±0.007	2.87*	3.41

*Parámetros que se mantuvieron constantes durante el proceso de ajuste

Los resultados obtenidos del ajuste, que se resumen en la Tabla 7.2, sugieren un valor de 3 para el orden global de reacción ($m+n$). Esto está de acuerdo con los valores publicados para la cinética de curado de esta resina epoxi con amantadina, [59] y ciclohexano 1,2-diamina, en ausencia [57] y en la presencia de relleno de carbonato de calcio [63]. Para la cinética de curado de esta resina epoxi con isofofonadamina, se obtuvo un orden de reacción global igual a dos [56].

Utilizando la ecuación de Arrhenius en forma logarítmica y realizando un ajuste por mínimos cuadrados de $\ln k$ frente a $1/T$, podemos determinar las energías de activación para los dos mecanismos (Figura 7.7). Los valores de las energías de activación se muestran en la Tabla 7.3. La energía de activación correspondiente al mecanismo autocatalítico es menor que la de orden n , lo que explica el aumento en la relación k_2/k_1 con la temperatura (Figura 7.6).

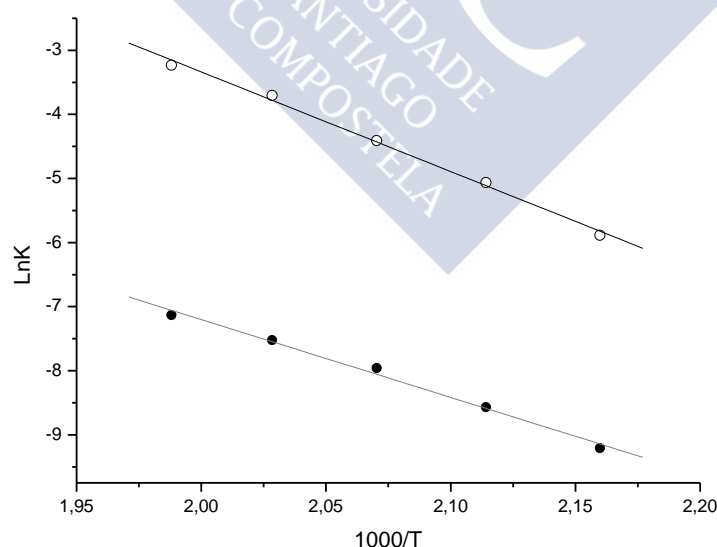
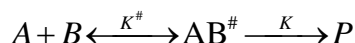


Figura 7.7. Representación de Arrhenius. Datos experimentales proceso autocatalítico (o) y de orden reacción n (•) para el sistema epoxi/hemina.

A partir de los ajustes lineales se pueden obtener los valores de la energía de activación para el proceso autocatalítico y el de orden- n . La primera de ellas (129 ± 5 kJ/mol) es mayor que la del término de orden n (101 ± 5 kJ/mol).

Para completar el estudio cinético se realizó un estudio termodinámico, lo que permitió la determinación de las variaciones de entropía, de entalpía en equilibrio y de energía libre de Gibbs de activación. Para ello, se acepta la teoría del estado de transición de Eyring y Evans según la que se forma un complejo activado ($AB^\#$) intermedio, que en un instante dado se encuentra en equilibrio con los reactivos A (resina) y B (diácido), para posteriormente alcanzar el producto final de reacción P. La reacción puede esquematizarse según:



donde $K^\# = \frac{[X]^\#}{[A][B]}$ es la constante de equilibrio para la formación del complejo activado.

Matemáticamente se pueden relacionar las constantes de equilibrio y de velocidad mediante la expresión:

$$K = \frac{k_B \cdot T}{h} K^\# \quad (7.5)$$

siendo K la constante de velocidad, k_B la constante de Boltzman, h la constante de Planck y $K^\#$ la constante de equilibrio para la formación del complejo activado.

Según la ecuación de Van't Hoff:

$$\Delta G^\# = -RT \ln K^\# \quad (7.6)$$

de donde

$$K^\# = e^{\frac{\Delta G^\#}{RT}} \quad (7.8)$$

Introduciendo este valor en la ecuación (7.5) se obtiene la expresión:

$$K = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} \quad (7.9)$$

A través de una ecuación termodinámica podemos relacionar $\Delta S^\#$, $\Delta H^\#$ y $\Delta G^\#$:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (7.10)$$

y sustituyendo este valor en la expresión anterior y reordenando:

$$\frac{K}{T} = \frac{k_B}{h} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}} \quad (7.11)$$

Representando $\ln(K/T)$ frente a $1/T$ se obtiene una recta a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen pueden determinarse ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger respectivamente (Figura 8.8). Los valores de estos parámetros termodinámicos se muestran en la Tabla 8.3. ΔH^\ddagger es más negativo para la reacción autocatalítica, y la energía de activación es menos positiva, de acuerdo con estudios anteriores de sistemas similares [69-70]. En la bibliografía también está descrito el caso contrario [56-57]. Cuando se compara con otros sistemas, se puede ver que todos los parámetros termodinámicos para el caso de la hemina son los más altos, lo que está en concordancia con las elevadas temperaturas a las que produce la reacción $T_{m\ddagger}$ (230°C). La Tabla 7.3 también sugiere que los valores para el sistema BADGE $n=0$ / 4,40-diaminoazobenceno son anómalos [71].

Cuando ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son ambas negativas, por debajo de la temperatura $T_0 = \Delta H^\ddagger / \Delta S^\ddagger$, K^\ddagger será >1 y por encima de T_0 la constante de equilibrio será $K^\ddagger < 1$. T_0 se ha ilustrado gráficamente para el proceso autocatalítico de la polimerización del BADGE $n=0$ con dietilentriamina por medio de un catalizador de níquel [70]. La exactitud en el cálculo de T_0 depende de la exactitud de los valores para los parámetros de activación termodinámicos. El cálculo de la entropía de activación es un procedimiento altamente incierto debido a que su cálculo requiere una extrapolación de los datos experimentales muy lejos del rango de temperaturas experimentales disponibles. En consecuencia, el riesgo de obtener valores erróneos es muy alto. Nos gustaría recordar que este tipo de incertidumbre también es común para muchas representaciones de la compensación entalpía-entropía propuestos para varios procesos como por ejemplo en catálisis enzimática [72].

Con todas estas precauciones en mente, de la Tabla 8.3, para el presente sistema, se obtiene un valor de 550 K para el proceso autocatalítico. Este valor está 37°C fuera del rango de temperaturas experimentales (190-240°C). Para el mecanismo de orden n , T_0 está todavía más lejos de dicho intervalo. A partir de los parámetros termodinámicos mostrados en la Tabla 7.3, T_0 se puede calcular para los otros sistemas, los valores están en el rango de 347 a 551 K.

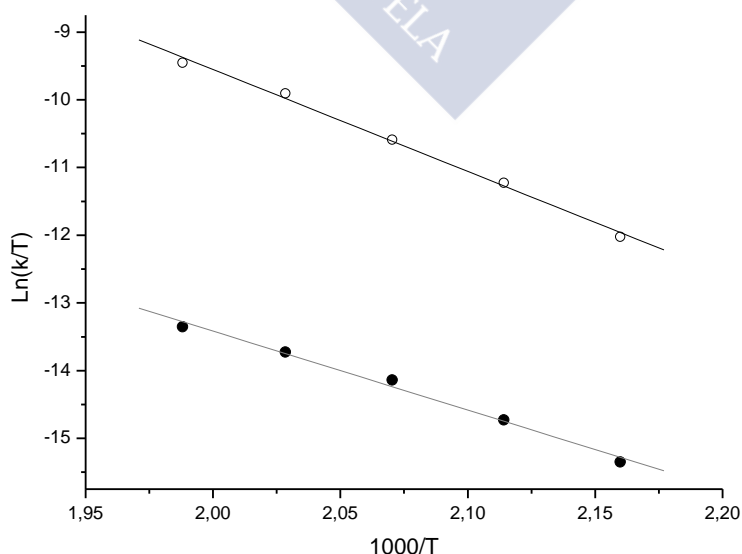


Figura 7.8 Teoría del estado de transición. Los datos experimentales se representan por (o) para el proceso autocatalítico y (•) para el de orden reacción n .

Tabla 7.3 Valores de energías de activación de Arrhenius y parámetros termodinámicos para la formación del complejo activado correspondiente a los mecanismos cinéticos de orden n y autocatalítico para diferentes Sistemas BADGE n =0/endurecedor

Endurecedor	Mecanismo autocatalítico			Mecanismo de orden n			Referencia
	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	E_a	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	E_a	
Hemina	-125±5	-188±1	129±5	-97±5	-177±1	101±5	Este trabajo
Ciclohexano 1,2-diamina	-44.7	-131	47.7	-58.3	-104	61.2	[57]
Ciclohexano 1,2-diamina/CaCO ₃	-54.4	-109	52.4	-71.8	-75.7	71.8	[58]
Isoforonadiamina	-53.5	-155	56.3	-76.1	-77.8	59.0	[56]
Quelato de níquel, con etilendiamina	-73.4	-102	77.0	-50.2	-178	53.8	[69]
Níquel con etilentriamina	-71.1	-162		-29.6	-255		[70]
4-4'-Diamino-azobenceno							
Reforzado con nanosílice	51.5	-161	55.2	-70.2	-155	74.1	[71]
Reforzado con nanoarcillas	54.2	-160	58.2	-99.6	-97.9	103	[71]

E_a (kJ mol⁻¹), ΔH^\ddagger (kJ mol⁻¹), y ΔS^\ddagger (J mol⁻¹ K⁻¹).

El modelo cinético de Kamal puede describir bien los experimentos isotérmicos, pero los criterios estadísticos no permiten fijar exactamente los exponentes de potencia ajustable en el modelo. A su vez, el "orden de reacción" global varía en un amplio intervalo[73]. Vyazovkin y Sbirrazzuoli han llegado a conclusiones similares en relación con la disponibilidad del modelo de Kamal[74-75]. Estos autores han propuesto que los métodos isoconversionales son los métodos más apropiadas para describir la compleja cinética de curado. Debido a la amplia discusión [73, 76-81] que en los últimos años aparece en la bibliografía sobre la utilización del modelo de Kamal para la realización de estudios cinéticos se planteó la posibilidad de analizar los datos experimentales obtenidos mediante otro tipo de modelos cinéticos.

Método isoconvensional

Este método no requiere el conocimiento de la ecuación de velocidad $f(\alpha)$, ya que únicamente presupone que, para un grado de conversión determinado, el proceso reactivo presenta el mismo mecanismo, independientemente de la temperatura de curado (para un α determinado $f(\alpha)$ no varía con la temperatura). Con este método isoconvensional, se puede determinar la energía de activación para cada grado de conversión y ver si esta se mantiene o no constante a lo largo del proceso reactivo.

Para cuantificar el efecto de la temperatura sobre la velocidad global de polimerización, Dell'Erba y Williams [82] postulan que el consumo de los grupos epoxi puede ser expresado por la siguiente ecuación fenomenológica:

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) = A \exp(-E/RT) f(x) \quad (7.12)$$

donde x es la conversión de grupos epoxi, t es el tiempo, y k es una constante cinética global que presenta dependencia con la temperatura donde E simboliza la energía de activación (ecuación de Arrhenius). Esto es, de hecho, una hipótesis cuestionable porque no es obvio que un esquema de reacción tan complejo se pueda reducir a una ecuación cinética tan simple [83]. La validez de esta hipótesis puede corroborarse aplicando un método isoconversional. El tiempo necesario para alcanzar una conversión en particular a una temperatura dada se puede obtener de la ecuación (7.12):

$$\ln t_x = \ln A^{-1} + \ln F(x) + E/RT \quad (7.13)$$

donde $F(x)$ es una función desconocida que depende solo de la conversión (es la integral entre 0 y x de $f(x)^{-1} dx$). Por tanto, si representamos $\ln t_x$ frente a T^{-1} para diferentes conversiones deberíamos tener un conjunto de rectas paralelas. La Figura 8.9 muestra el gráfico obtenido a partir de los datos de los isotermos que se realizaron a 130, 140, 150, 160°C.

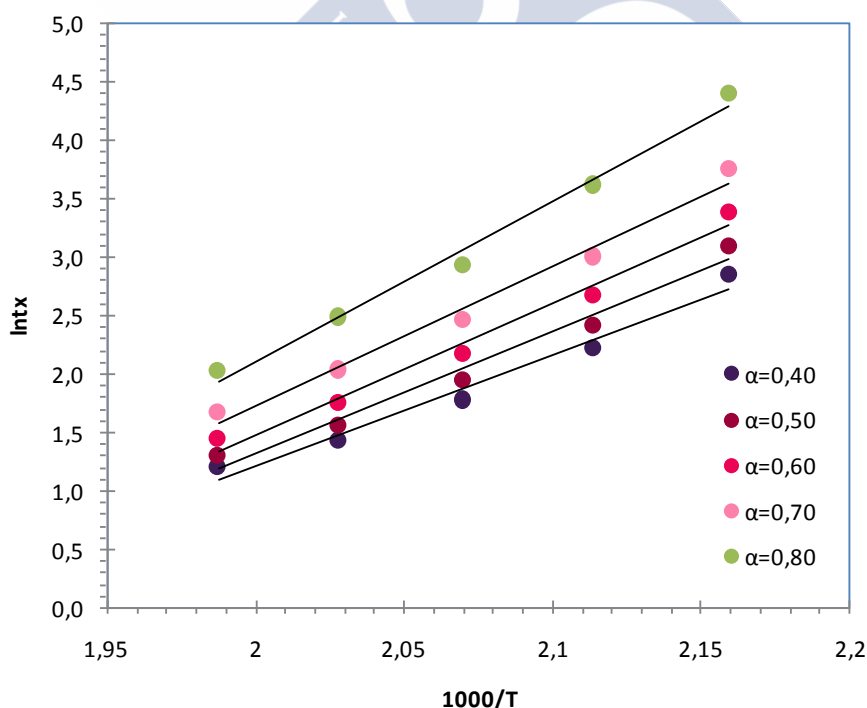


Figura 7.9. Aplicación del método isoconversional para el sistema BADGE n=0/Hemina

Esto confirma la validez de la ecuación de velocidad fenomenológica dada por la ecuación (7.12) para el sistema BADGE n=0/hemina. La energía de activación global calculada a partir de la pendiente de las rectas de la Figura 7.9 es $E_a = 95 \pm 7 \text{ kJ/mol}$.

Debido a que las energías de activación obtenidas mediante el método cinético de Kamal son muy próximas, se puede calcular un valor medio entre el mecanismo autocatalítico y el de orden n para obtener una energía de activación global (115 ± 5). Esta energía es muy próxima a la que hemos obtenido por el mecanismo fenomenológico, por lo que en este sistema el modelo de Kamal representa adecuadamente el comportamiento cinético de nuestro sistema.

7.2. Métodos dinámicos.

En la Figura 7.10 se muestran los termogramas para las muestras curadas dinámicamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Si bien todas las muestras contenían un peso aproximado de 7 mg, los termogramas, a efectos comparativos, se han normalizado, dividiendo la señal calorimétrica por unidad de peso. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la señal de la exoterma se desplaza a temperaturas mayores y se hace más estrecha y profunda, fenómenos ya conocidos y descritos con anterioridad. Aunque muchos autores utilizan un incremento en las velocidades de calentamiento de 5°C , en este capítulo se ha utilizado de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para evitar el solapamiento de las curvas.

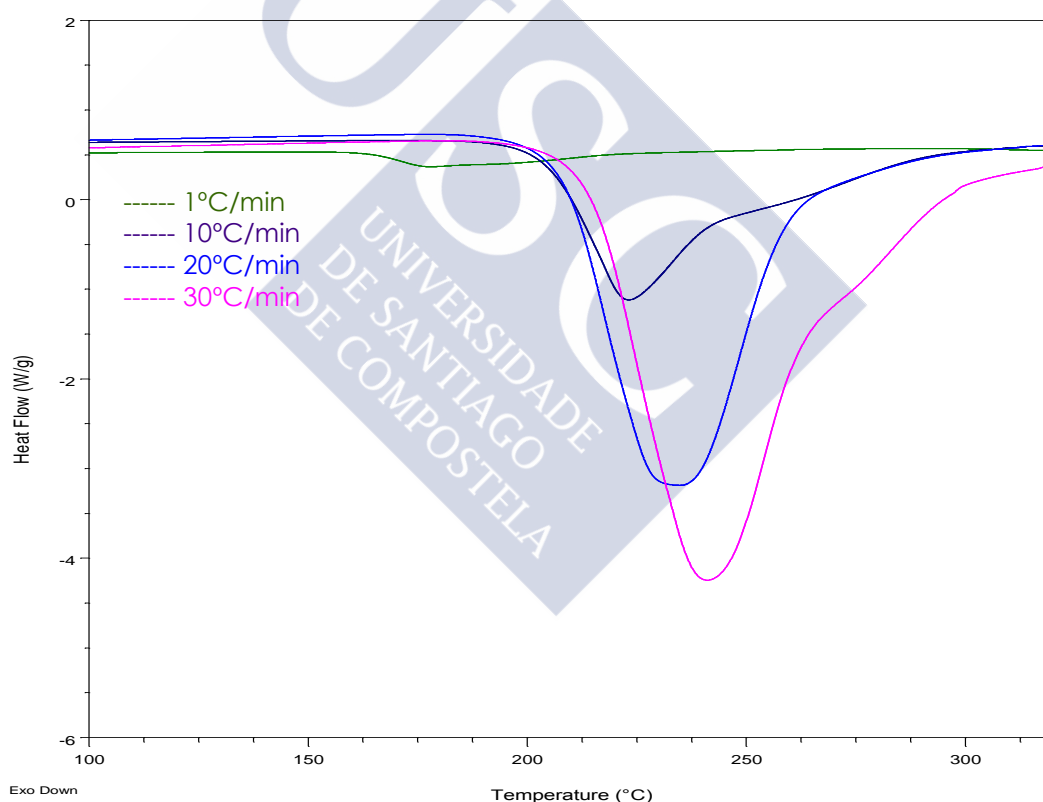


Figura 7.10. Termogramas DSC dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

La velocidad de calentamiento influye en el tiempo de curado y en la velocidad de curado. A velocidades bajas de calentamiento, el proceso de curado se inicia a temperaturas más bajas, pero a tiempos más altos (la temperatura y el tiempo están relacionados por la velocidad de calentamiento). Cuanto más baja es la velocidad de calentamiento, más lenta es la velocidad, una vez iniciada la reacción.

Método de Kissinger

Deducido inicialmente para la descomposición de sólidos, este método se basa en la suposición de que el pico exotérmico coincide con la máxima velocidad de reacción. Kissinger, diferenciando la ecuación básica de velocidad con $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, igualando a 0, reordenando y tomando logaritmos, obtuvo para el pico exotérmico la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m) \cdot \frac{AR}{E}\right] \quad (7.14)$$

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $(10^3/T)$ se puede determinar la energía de activación del proceso de curado, siendo el valor obtenido de 93.3 ± 2.7 kJ/mol con una regresión de 0.9983 (Figura 7.11)

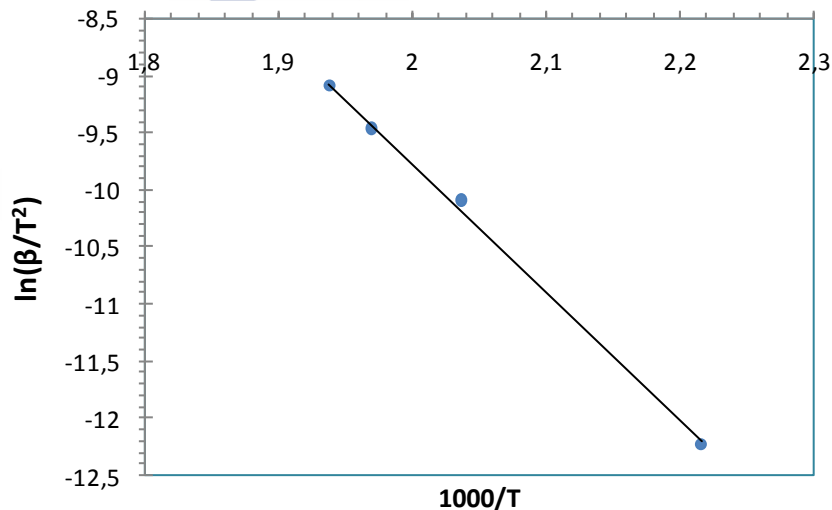


Figura 7.11 Cálculo de la E_a según el método de Kissinger

Método de Flynn-Wall-Ozawa

Flynn y Wall, por un lado, y Ozawa por otro [84-85], desarrollaron un método en el que usaban la aproximación de Doyle [86] para, sin necesidad de conocer el orden de reacción, poder determinar la energía de activación mediante la ecuación:

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \quad (7.15)$$

De este modo se puede representar $\log \beta$ frente al inverso de la temperatura absoluta y obtener E como la pendiente del ajuste lineal.

Debido a que la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa se deduce siguiendo la aproximación de Doyle, se utilizan las conversiones entre el 10-50 %, que son los límites

permitidos por dicha aproximación. En la Figura 7.12 se muestran los ajustes de esta ecuación a las distintas conversiones.

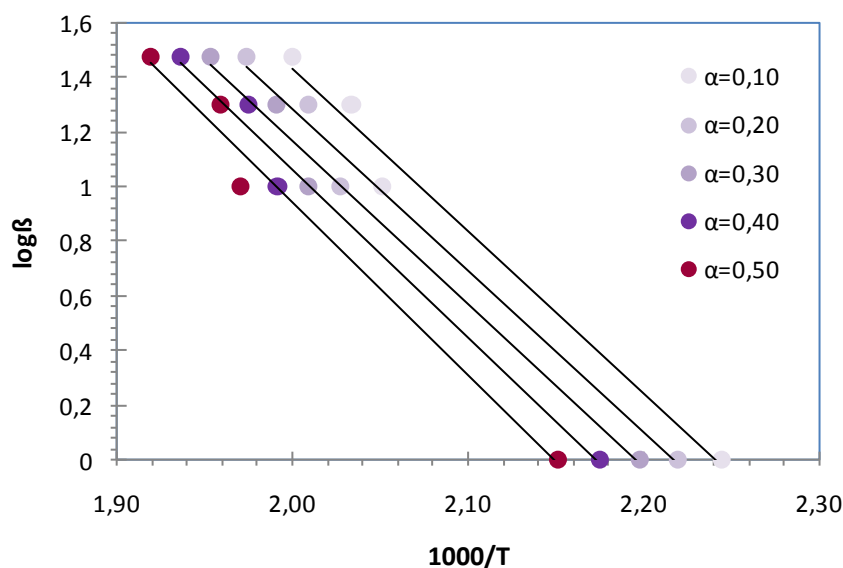


Figura 7.12 Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 7.4).

Tabla 7.4. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

α	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
0.10	108 ± 10	0.9820
0.20	108 ± 10	0.9832
0.30	109 ± 10	0.9844
0.40	112 ± 10	0.9836
0.50	115 ± 12	0.9791

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 20% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **110 ± 10 kJ/mol**. En la Figura 7.12 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [87-88].

Método de Coats-Refdern.

Para resolver la integral de temperatura, Coats y Redfern [89] sugieren una expansión asintótica, de modo que la ecuación integral se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7.16)$$

Tomando logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AR}{\beta E} + 2 \ln T + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (7.17)$$

Suponiendo que $\ln(1-2RT/E)$ tiende a cero para las condiciones de trabajo empleadas ($x > 20$), podemos escribir:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (7.18)$$

Para cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido, presentes en la tabla anterior, se puede definir una $g(\alpha)$, a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para conversiones comprendidas entre 0.1 y 0.5. Una vez conocidas las funciones $g(\alpha)$ podremos hacer el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación a cada velocidad de calentamiento. Las Tablas 7.5. (a-d) muestran los valores de estos parámetros.

Tabla 7.5.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=1$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	75.2 ±8.8	0.9608
A3	47.6 ±5.9	0.9566
A4	33.8 ±4.4	0.9518
R1	133 ±18	0.9450
R2	145 ±18	0.9554
R3	149 ±17	0.9586
D1	274 ±37	0.9479
D2	289 ±36	0.9543
D3	306 ±35	0.9606
D4	295 ±36	0.9565
F1	158 ±17	0.9645
F2	186 ±15	0.9787
F3	217 ±13	0.9884

Tabla 7.5.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	89.2 ±8.5	0.9735
A3	56.7 ±5.7	0.9709
A4	40.5 ±4.3	0.9678
R1	157 ±18	0.9596
R2	171 ±17	0.9684
R3	176 ±17	0.9710
D1	324 ±37	0.9616
D2	342 ±36	0.9670
D3	361 ±35	0.9723

D4	348 ±36	0.9689
F1	186 ±16	0.9759
F2	219 ±14	0.9872
F3	255 ±11	0.9943

Tabla 7.5.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	97.1 ±5.7	0.9898
A3	62.0 ±3.8	0.9889
A4	44.4 ±2.9	0.9878
R1	171 ±14	0.9798
R2	186 ±12	0.9858
R3	191 ±12	0.9876
D1	352 ±28	0.9807
D2	371 ±26	0.9846
D3	392 ±24	0.9881
D4	378 ±26	0.9858
F1	202 ±11	0.9907
F2	237.4 ±7.4	0.9971
F3	276.3 ±2.7	0.9997

Tabla 7.5.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=30$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	88.6 ±4.8	0.9912
A3	56.2 ±3.2	0.9903
A4	40.1 ±2.4	0.9892
R1	157 ±12	0.9818
R2	171 ±11	0.9875
R3	175 ±10	0.9892
D1	323 ±24	0.9827
D2	341 ±23	0.9863
D3	360 ±21	0.9897
D4	347 ±22	0.9876
F1	185.7 ±9.6	0.9921
F2	217.6 ±5.9	0.9978
F3	253.4 ±1.5	0.9999

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**93±3kJ/mol**), Flynn-Wall-Ozawa (**110±10kJ/mol**), el de Kamal (**115±5**) y el isoconversional (**95±7kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos cuatro métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 20°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta

velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger. El mecanismo A2 es uno de los modelos de nucleación y crecimiento. La cinética de muchas reacciones de estado sólido ha sido descrita por modelos de nucleación, específicamente, los modelos de Avrami [90]. Estas reacciones incluyen la cristalización [91-92], transición cristalográfica [93], descomposición [94], adsorción [95], hidratación [96] y desolvatación [97].

8. Aspectos destacados del capítulo

En este capítulo se demostró que la hemina puede ser utilizada como agente de reticulación para el curado de resinas epoxi, lo que permite la introducción de hierro en la estructura de la red de la resina (BADGE, $n=0$). La relación entre las constantes cinéticas correspondientes y los valores de energía libre de Gibbs para los mecanismos de orden n y autocatalítico sugirió una tendencia hacia el mecanismo autocatalítico al aumentar la temperatura. No se han observado efectos de difusión. Debido a su alta reactividad, en una amplia gama de temperaturas, el sistema epoxi aquí estudiado puede ser muy útil para aplicaciones en diferentes industrias.

Se llevó a cabo un estudio por medio de la susceptibilidad magnética mediante la aplicación de una corriente continua, lo que permitió concluir que después de reaccionar con la resina el hierro permanece en el estado de alto espín ($5/2$), hecho que corrobora también los experimentos realizados por resonancia magnética nuclear de sólidos. A bajas temperaturas, se observó un fuerte aumento de la susceptibilidad que podría estar asociado con el fortalecimiento de las interacciones ferromagnéticas de corto alcance. Estas interacciones parecen ser compatibles con el valor positivo de la temperatura de Weiss paramagnética ($\theta=16.1$), calculada a partir de la fórmula Curie-Weiss.

La temperatura de termodegradación para este polímero es 373°C . No ha sido posible el cálculo de la cinética de termodegradación debido a la dificultad de obtener medidas repetibles para este sistema por contener hierro.

En los termogramas de calorimetría se observó que a composiciones por encima de 6:1 (mol/mol) aparece un hombro asimétrico. Esto se debe a que a proporciones molares menores de 6:1, la reacción mayoritaria implica los ácidos de la hemina con los grupos epoxi de la resina para formar un éster y un grupo hidroxilo. A su vez, este último reacciona con otro ácido de la hemina para formar un diéster.

Sin embargo a temperaturas más altas, cuando hay un exceso de epoxi y una vez consumido el ácido, ocurre la reacción epoxi-hidroxilo. Esto tiene como consecuencia que aparezca un hombro asimétrico en los dinámicos realizados a proporciones mayores de 6:1.

En la Tabla 8.1 se puede ver un resumen de los datos cinético obtenidos para este sistema.

Tabla 8.1 Resumen de los resultados cinéticos para el sistemas BADGE n=0/ hemina

DSC: Cinética de curado		
$\Delta H = -488.3 \pm 8.4$ J/g; $T_g = 109.8^\circ\text{C}$; Mecanismo A2		
	Método	E_a (kJ/mol)
	Kamal	115 \pm 5
	Isoconversional	95 \pm 7
	Kissinger	93 \pm 3
	Flynn-Wall-Ozawa	110 \pm 10
	Coats-Redfern	97 \pm 6

La entalpía de reacción de este sistema está dentro del rango de entalpías de reacción de sistemas formados por diaminas.

Debido a las controversias que aparecen en la bibliografía [73-75] en relación a la determinación de órdenes cinéticos mediante el modelo de Kamal, en esta tesis se ha analizado la cinética de reacción mediante diferentes métodos dinámicos e isotérmicos. Se ha comprobado que la energía de activación y, por lo tanto, la cinética de curado asociada, determinados por el método de Kamal, están en buena concordancia con las calculadas por otros métodos. Todo ello confirma que el método de Kamal es un método adecuado para el cálculo de parámetros cinéticos para el sistema utilizado.

9. Bibliografía

1. Tenhunen, R., O. Tokola, and B. Linden, *Haem Arginate: A new stable haem compound*. J Pharm Pharmacol, 1987. **39**: p. 7.
2. Lojou, E. and P. Bianco, J Electroanal Chem., 1999. **471**: p. 9.
3. Bedioui, F., et al., Anal. Chim. Acta, 1997. **341**: p. 9.
4. Younathan, J.N., K.S. Wood, and T. Meyer, J. Inorg. Chem., 1992. **31**: p. 6.
5. de Groot, M.T., et al., J. Am. Chem. Soc. , 2005. **127**: p. 8.
6. Hayon, J., et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. , 1994: p. 2.
7. Lei, J.P., H.X. Ju, and O. Ikeda, Electrochim. Acta, 2004. **49**: p. 8.
8. Jiang, R.Z. and S. Dong, , -1232., J. Electrochim. Acta, 1990. **35**: p. 6.
9. Liu, J.W., et al., Helv. Chim. Acta, 2009. **92**: p. 8.
10. Vilar, M.R., et al., Mater. Sci. Eng., C, 2006. **26**: p. 7.
11. Gao, Y.F. and J.Y. Chen, J. Electroanal. Chem., 2005. **583**: p. 6.
12. Peteu, S., et al., Biosens. Bioelectron., 2010. **25**: p. 8.
13. Tieman, R.S., et al., J. Electroanal. Chem., 1990. **281**: p. 13.
14. Antoniadou, S., A.D. Jannakoudakis, and E. Theodoridou, Synth. Met., 1989. **30**: p. 12.
15. Arifuku, F., et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1991. **65**: p. 5.
16. Zheng, N., et al., J. Appl. Electrochem., 2002. **32**: p. 5.
17. Ye, J.S., et al., J. Electroanal. Chem., 2004. **562**: p. 6.
18. Shigehara, K. and F.C. Anson, J. Phys. Chem. B, 1982. **86**: p. 8.
19. Bashyam, R. and P. Zelenay, Nature, 2006. **443**: p. 4.
20. Yuan, X.X., et al., J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**: p. 2.
21. Zhen-Xing, L., S. Hui-Yu, and L. Shi-Jun, *Hemin: A Highly Effective Electrocatalyst Mediating the Oxygen Reduction Reaction*. J. Phys. Chem. C, 2011. **115**(5): p. 7.
22. Jianga, R., et al., *Increasing the electrochemically available active sites for heat-treated hemin catalysts supported on carbon black*. Electrochim. Acta 2012. **75**: p. 6.

23. J. Blank Werner, Z.A. He, and M. Picci, *Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction*. Journal of Coatings Technology, 2002. **74**(926): p. 9.
24. J. J. McLafferty and L. Wang, R.P. Corp., Editor. 1990: U.S. .
25. Victorious, C., *Thermosetting powder coating composition of an acrylic polymer, dodecanedioic acid, cellulose acetate butyrate and a cross-linking agent*. 1977, Google Patents.
26. L. Shecter, J. Wynbtra, and R.E. Kurkky, Ind. Eng. Chem., 1957. **49**.
27. K. Murai, G. Akazone, and Y. Murakami, Kogyo Kagaku Zasshi, 1960. **63**.
28. L. Matejka and K. Dusek, Polym. Bull. (Berlin), 1986. **15**(3): p. 7.
29. Nakane, Y., et al., *Latent Acid Catalyst* U.S. Patent 5,661,219 (1997).
- .
30. Cormelly, W. and I.H. McEwan, Canadian Industries, ZA 6907152 (1971).
31. Nakane, Y., M. Islddoya, and T. Endo, Nettowaku Porima, 19(4), 228-235 (1998).
32. Mizutani, H., Y. Nakane, and M. Ishidoya, PCT Int. Appl, WO 9639454.
33. Kastens, A.S., in Polyethers, Part 1, Interscience, New York, 1963.
34. Maeda, K., S. Ikui, and Y. Harano, (Daicel Chem, Japan). JprL Kokai Tokkyo Koho JP 06207126 (1994).
35. Wright, A.J., K.J. O'Hara, and S.K. Turner, Coats Brothers, U.S. Patent 4558076 (1985).
36. Ishii, Y. and S. Sakai, in Ring Opening Polymerization, Dekker, NY, p. 12, 1969.
37. Schubnell, M., et al., *Interpretación de curvas TGA*. UserCom, 2001. **13**: p. 20.
38. Earnest, C.M., *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, Número 997, ed. A.C.E.-o.T. Measurements. 1988. 293.
39. Pretsch, C., Seibl, Simon, ed. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. ed. 3. 1998, Springer: Barcelona.
40. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*, Wiley 2005. 704.
41. Smart, J.S., *Effective Field Theories of Magnetism*. W.B. Saunders Company, Philadelphia&London 1966.
42. Sullivan, S., et al., Arch. Biochem. Biophys., 1970. **137**(1): p. 8.
43. Harris, G., *Zero-Field Splitting, Magnetic-Field Energies, Effective Magnetic Moments, and Electric-Field Gradients in High-Spin Ferric Porphyrin Compounds* J Chem. Phys., 1968. **48**: p. 25.

44. Marathe, V.R. and S. Mitra, *Low temperature magnetization study on high spin iron (III) porphyrins* J. Chem. Phys., 1983. **78**(2): p. 7.
45. Behere, D.V. and S. Mitra, *Inorg. Chem.*, 1983. **18**(6).
46. Weissbluth, M. and R.A. Grieger, *Mol. Biol. Biochem. Biophys. Ser*, 1974. **15**
47. Owens, J.W., J. Robinson, and C.J. O'Connor, *The behavior of ferric protoporphyrin-IX in alkaline DMF*. *Inorg. Chim. Acta.*, 1993. **206**(2): p. 13.
48. Hill, H.A.O. and K.G. Morallee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972. **94**(3): p. 8.
49. Wickramasinghe, N.P., M.A. Shaibat, and Y. Ishii, *Elucidating connectivity and metal-binding structures of unlabeled paramagnetic complexes by ¹³C and ¹H solid-state NMR under fast magic angle spinning*. *J. Phys. Chem. B.*, 2007. **111**(33): p. 4.
50. Bartoszek, M., et al., *Magnetic field effect on hemin*. *Physica B* 2001. **307**: p. 7.
51. Bertini, I. and C. Luchinat, *NMR of paramagnetic substances (1st. Ed)*. *Coordination Chemistry Reviews* 150, pp. 77-110 y pp. 29-75. 1996.
52. Donaire, A., *Resonancia magnética nuclear en sistemas paramagnéticos*. Vol. 102: 27-33. 2006: Alcaraz L.A. An R Soc Esp Quím.
53. Dugad, L.B. and S. Mitra, *Nuclear magnetic resonance of paramagnetic metalloporphyrins*. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1984. **93**(3): p. 17.
54. Parra, Y., et al., *Espectroscopía de las interacciones de drogas quinolónicas antimaláricas con Fe(III)PPIX*. *Revista Química Viva*, 2011. **3**: p. 33.
55. Ghaemy, M., A.A. Rostami, and A. Omrani, *Isothermal cure kinetics and thermodynamics of an epoxy-nickel-diamine system* *Polym. Int.*, 2006. **55**(3): p. 279-284.
56. Francisco Fraga, M.P., Carlos Castro, Eugenio Rodríguez-Núñez, Jose Manuel Martínez-Ageitos, *Cure Kinetics of a Diglycidyl Ether of Bisphenol A Epoxy Network (n 5 0) with Isophorone Diamine*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **106**: p. 5.
57. Núñez, L., et al., *Kinetic and thermodynamic studies of an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol-A/1,2 diamine cyclohexane*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997. **63**(5): p. 635-641.
58. Núñez, L., et al., *Kinetic and thermodynamic studies of an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol a/1, 2 diamine cyclohexane/calcium carbonate filler*. *J. Appl. Polym. Sci.* , 2000. **75**(2): p. 291-305.
59. Fraga, F., et al., *Cure kinetic of the epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE n=0)/amantadine*. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007. **87**(1): p. 97-100.

60. Núñez, L., et al., *Determination of the optimum epoxy/curing agent ratio: A study of different kinetic parameters*. Pure Appl. Chem, 1995. **67**(7): p. 1091-4.
61. Kamal, M.R., *Thermoset characterization for moldability analysis*. Polym. Eng. Sci., 1974. **14**(3): p. 230-8.
62. Flory, P.L., *Principles of Polymer Chemistry*. Principles of Polymer Chemistry, 1992. **15 ed.**, Cornell Uni. Press.
63. Fraga, F., et al., *Influence of the filler CaCO₃ on the cure kinetics of the epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE n = 0) with isophoronediamine*. J. Appl. Polym. Sci., 2009. **114**(5): p. 3338-42.
64. Núñez, L., et al., *Effects of diffusion on the kinetic study of an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2-diamine cyclohexane/calcium carbonate filler*. J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**(10): p. 2285-95.
65. Cole, K.C., *A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 1. Mathematical development*. Macromolecules 1991. **24**: p. 5.
66. Cole, K.C., J.J. Hechler, and D. Noel, *A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 2. Application to a typical system based on bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and bis(4-aminophenyl) sulfone*. Macromolecules, 1991 **24**: p. 13.
67. Khanna, U. and M. Chanda, J. Appl. Polym. Sci., 1993. **49**(2): p. 11.
68. Núñez, L., et al., *Effects of diffusion on the kinetic study of the system BADGE n= 0/m-xylylenediamine*. J. Appl. Polym. Sci., 1999. **74**(12).
69. Ghaemy, M., A. Omrani, and A.A. Rostami, *Kinetic and thermodynamic studies of the isothermal curing reaction of the diglycidyl ether of bisphenol A/Ni(II) chelate system*. J. Appl. Polym. Sci., 2005. **98**(4): p. 8.
70. Ghaemy, M., A. Omrani, and A.A. Rostami, *Isothermal cure kinetics and thermodynamics of an epoxy–nickel–diamine system*. Polym Int, 2006. **55**: p. 6.
71. Barghamadi, M., *Kinetics and thermodynamics of isothermal curing reaction of epoxy-4, 4'-diaminoazobenzene reinforced with nanosilica and nanoclay particles*. Polym. Composites, 2010. **31**(8): p. 7.
72. Cornish-Bowden, A., *Enthalpy-entropy compensation: a phantom phenomenon*. J. Biosci., 2002. **27**(2): p. 6.
73. Zvetkova, V.L., R.K. Krasteva, and S. Paz-Abuin, *Is the Kamal's model appropriate in the study of the epoxy-amine addition kinetics?* Thermochim. Acta 2010. **505**: p. 6.
74. Sbirrazzuoli, N., et al., *Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures*. Thermochim. Acta, 2006. **447**(2): p. 11.

75. Vyazovkin, S. and N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Rapid Commun.* , 2006. **27** (18): p. 1.
76. Flammersheim, H.J., *Typical sources of error in the kinetic analysis of models with pre-equilibria: DSC investigations of epoxide-amine curing reactions*. *Thermochim. Acta*, 1997. **296**: p. 5.
77. Flammersheim, H.J., *Kinetics and mechanism of the epoxide-amine polyaddition*. *Thermochim. Acta*, 1998. **310**: p. 7.
78. Swier, S. and B. Van Mele, *Mechanistic modeling of the reaction kinetics of phenyl glycidyl ether (PGE) + aniline using heat flow and heat capacity profiles from modulated temperature DSC*. *Thermochim. Acta* 2004. **411**(2): p. 21.
79. Swier, S., G. Van Assche, and B. Van Mele, *Reaction kinetics modeling and thermal properties of epoxy-amines as measured by modulated-temperature DSC. I. Linear step-growth polymerization of DGEBA + aniline*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004. **91**: p. 16.
80. Swier, S., G.V. Assche, and B. Van Mele, *Reaction kinetics modeling and thermal properties of epoxy-amines as measured by modulated-temperature DSC. II. Network-forming DGEBA + MDA*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004. **91** p. 20.
81. Zvetkov, V.L., R.K. Krastev, and V.I. Samichkov, *Rate equations in the study of the DSC kinetics of epoxy-amine reactions in an excess of epoxy*. *Thermochim. Acta* 2008. **478**(1-2): p. 11.
82. Williams, I.E.D.E.a.R.J.J., *Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine*. *Polymer Engineering & Science*, 2006. **46**(3): p. 9.
83. Jean-Pierre Pascault, H.S., Jacques Verdu, Roberto J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. RCR Press ed. 2002, New York: Marcel Dekker. 496.
84. J.H. Flynn, L.A.W., *J. Res. Nat. Bur. Standards A Phys. Chem.*, 1966. **70 A**.
85. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965. **38**.
86. Doyle, C.D., *Nature*, 1965. **207**.
87. Flynn, J.H., *Polym. Eng. Sci*, 1980. **20**.
88. S. Ma, J.O.H., S. Heny, *J. Thermal Anal.*, 1991. **37**.
89. A. W. Coats, J.P.R., *Nature*, 1964. **201**.
90. Ammar Khawam, D.R.F., *Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals*. *J. Phys. Chem. B*, 2006. **110**(35): p. 15.
91. Jiao Yang, B.J.M., Giridhar Madras, *Distribution kinetics of polymer crystallization and the Avrami equation* *J. Chem. Phys.* , 064901, 2005. **122**.

92. McCoy, J.Y.a.B.J., *Kinetics of Nonisothermal Polymer Crystallization*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(39): p. 8.
93. Alan K. Burnham, R.K.W., and Brandon L. Weeks *A Distributed Activation Energy Model of Thermodynamically Inhibited Nucleation and Growth Reactions and Its Application to the β - δ Phase Transition of HMX*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(50): p. 10.
94. Graetz J., R.J.J., *Decomposition kinetics of the AlH₃ polymorphs*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(47): p. 5.
95. Hromadová M, S.R., Pospíšil L, Fanelli N, *Surface interactions of s-triazine-type pesticides. An electrochemical impedance study*. The Journal of Physical Chemistry. B 2006. **110**(10): p. 6.
96. Peterson V.K., N.D.A., Livingston R.A., *Hydration of tricalcium and dicalcium silicate mixtures studied using quasielastic neutron scattering*. J Phys Chem B, 2005. **109**(30): p. 5.
97. Khawam A., F.D.R., J. Phys. Chem. B, 2005. **109**.







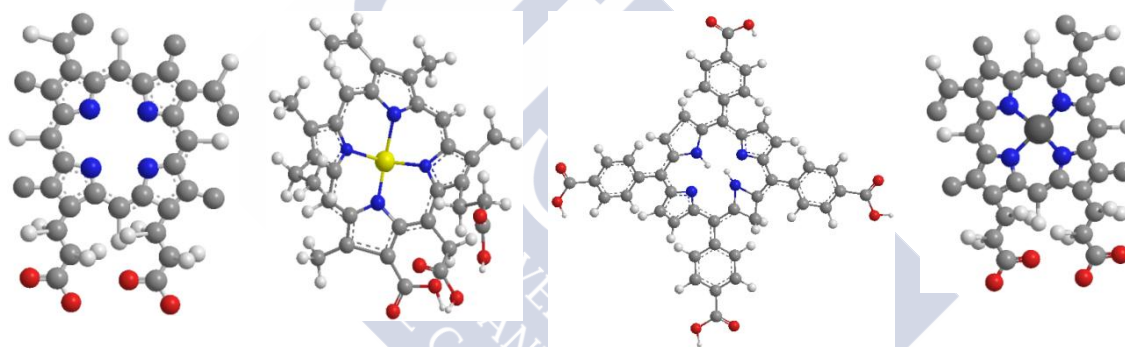
Capítulo 4. Porfirinas



Capítulo 4. Porphirinas

"La frase más excitante que se puede oír en ciencia, la que anuncia nuevos descubrimientos, no es "¡Eureka!" (¡Lo encontré!) sino 'Es extraño ...'".

Isaac Asimov



Índice

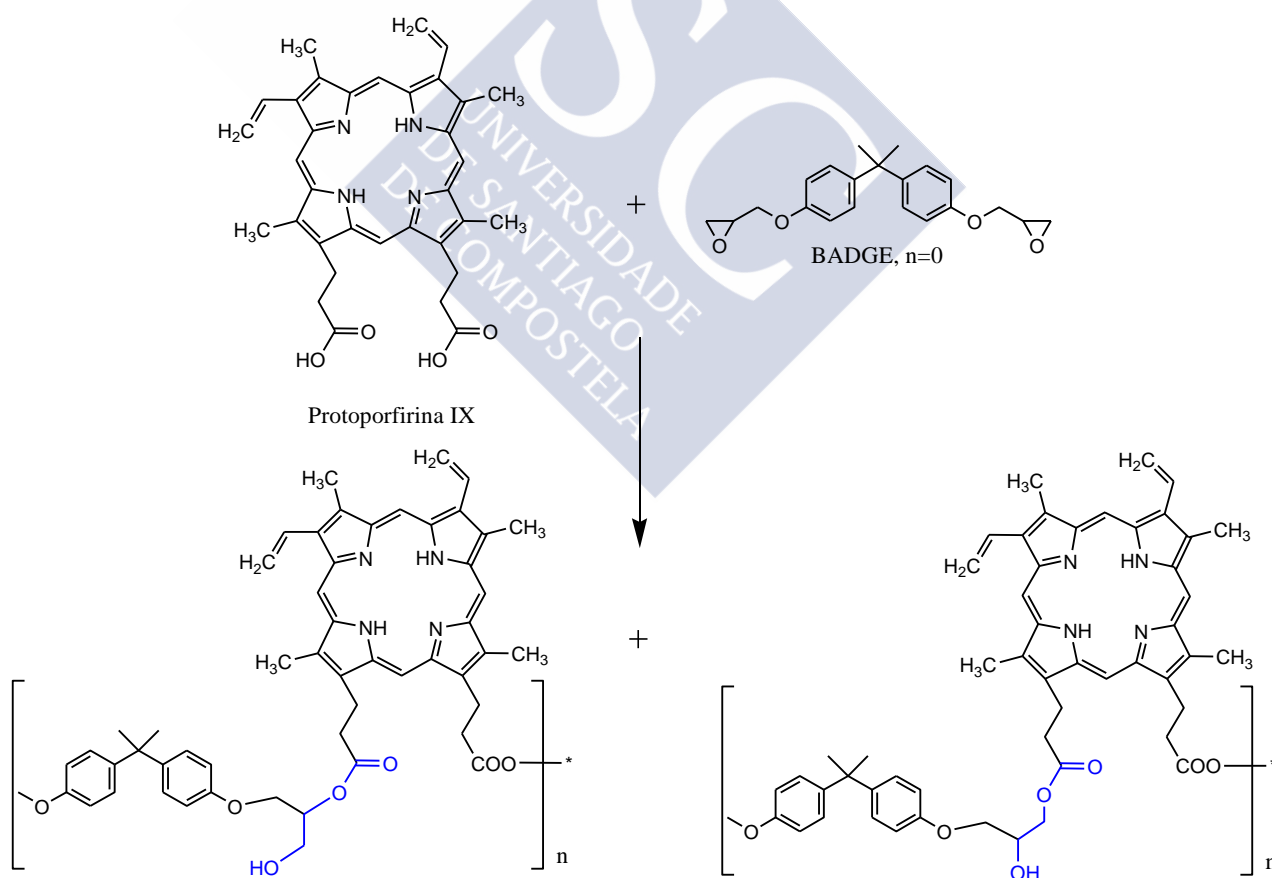
1. Introducción	193
2. Protoporfirina IX (PPIX)	195
2.1. Materiales y preparación de la muestra	196
2.2. Interpretación de las curvas calorimétricas.....	196
2.3. Caracterización de las curvas TG.....	199
2.4. Espectroscopia de infrarrojo.....	201
2.5. Resonancia magnética nuclear de sólidos	203
2.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	204
3. Protoporfirina IX de Zinc (ZPP)	214
3.1. Materiales y preparación de la muestra	214
3.2. Interpretación de las curvas calorimétricas.....	215
3.3. Caracterización de las curvas TG.....	217

3.4. Rayos X y TEM.....	218
3.5. Espectroscopia de infrarrojo.....	219
3.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	221
4. Clorofilina	228
4.1. Materiales y preparación de la muestra	230
4.2. Interpretación de las curvas calorimétricas.....	232
4.3. Caracterización de las curvas TG.....	234
4.4. Espectroscopia de infrarrojo.....	236
4.5. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	237
5. Meso-Tetra (4-carboxifenyl) porfirina (TCPP).....	245
5.1. Materiales y preparación de la muestra	246
5.2. Interpretación de las curvas calorimétricas.....	247
5.3. Caracterización de las curvas TG.....	249
5.4. Rayos X y TEM.....	250
5.5. Espectroscopia de infrarrojo.....	251
5.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	254
6. Aspectos destacados del capítulo	263
7. Bibliografía	265

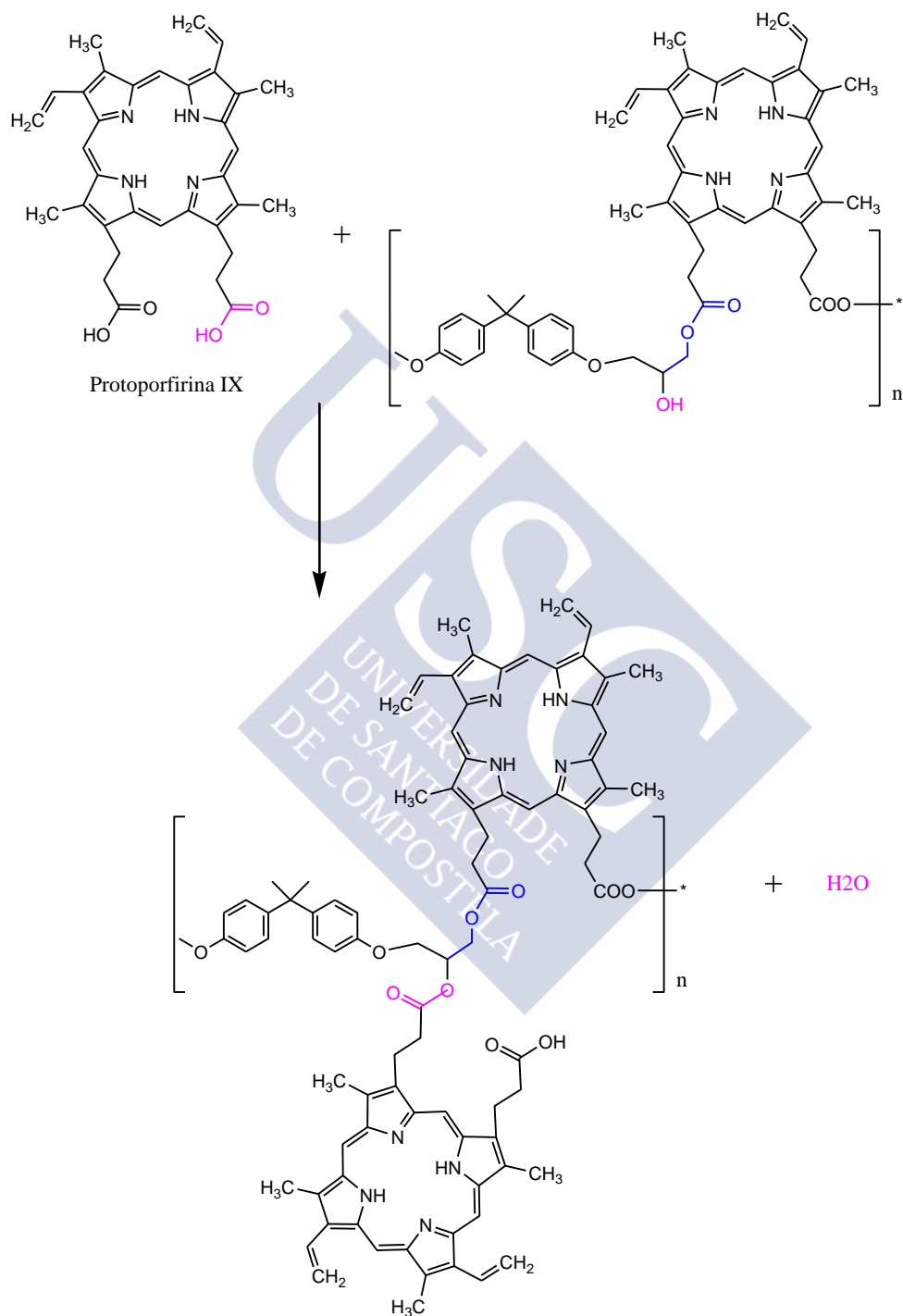
1. Introducción

En este capítulo abordaremos el estudio cinético de cuatro sistemas epoxídicos BADGE n=0/Porfirina, analizando las reacciones que tienen lugar durante el proceso de curado y la caracterización fisicoquímica del material. También analizaremos las analogías y diferencias existentes entre ellos teniendo en cuenta el número de grupos reactivos, las posiciones que ocupan y la presencia o no de metal en el núcleo porfirínico.

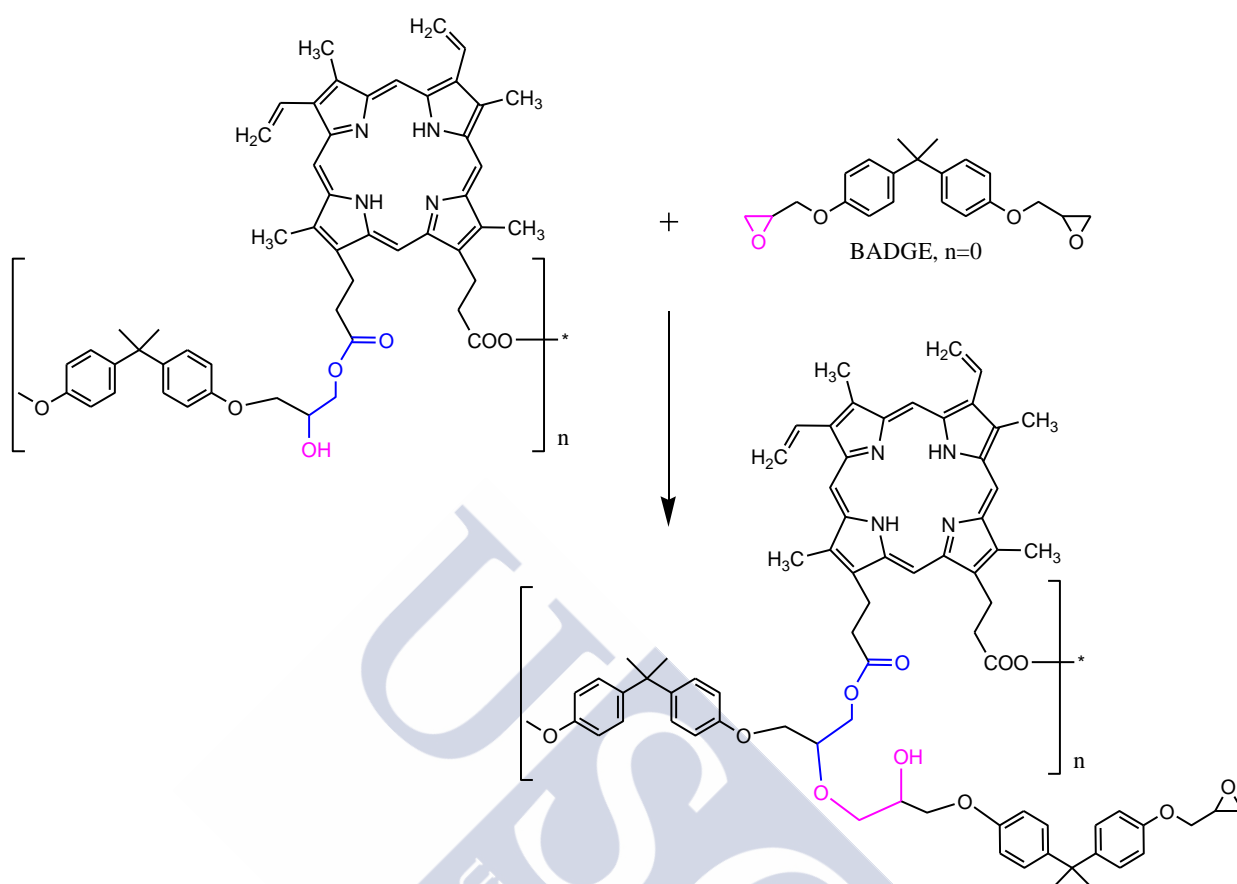
Todas las porfirinas estudiadas en este capítulo tienen como grupos reactivos ácidos carboxílicos. En el capítulo 2 (apartado 2.2 Mecanismos de reacción) dimos una explicación detallada de las posibles reacciones que se podían dar en el proceso de curado. A modo de recordatorio resumimos a continuación las tres reacciones comunes para todos los sistemas, tomando como ejemplo la porfirina más sencilla de las cuatro estudiadas en este capítulo, la protoporfirina IX (Esquema 1-3). En estos esquemas se visualizan las reacciones de apertura del anillo epoxídico y las de esterificación y eterificación subsiguientes.



Esquema 1. Apertura del anillo epoxi mediante un ácido carboxílico de la protoporfirina IX.



Esquema 2. Reacción de esterificación



Esquema 3. Reacción de eterificación.

Los grupos carboxílicos de la porfirina reaccionan con los grupos epoxi de la resina para formar un éster y un grupo hidroxilo (Esquema 1). Como las condiciones son ácidas probablemente se forme en mayor medida el hidroxilo primario. A su vez, este reacciona con otro ácido de la protoporfirina para formar un diéster (Esquema 2). Sin embargo a temperaturas más altas, cuando hay un exceso de epoxi y una vez consumido el ácido, ocurre la reacción epoxi-hidroxilo descrita en el Esquema 3.

2. Protoporfirina IX (PPIX)

La protoporfirina IX, PPIX, es un compuesto tetrapirrólico con cuatro cadenas laterales (cuatro grupos metilo, dos vinilo y dos de propiónicos) que puede coordinar un ión metálico en su parte central (Figura 2.1). Es un precursor importante para grupos prostéticos biológicamente esenciales tales como el hemo, el citocromo c, y las

clorofilas. Por ello, no debe extrañar que un gran número de especies biológicas sean capaces de sintetizar este macrociclo a partir de precursores básicos tales como glicina y succinil CoA, o glutamato.

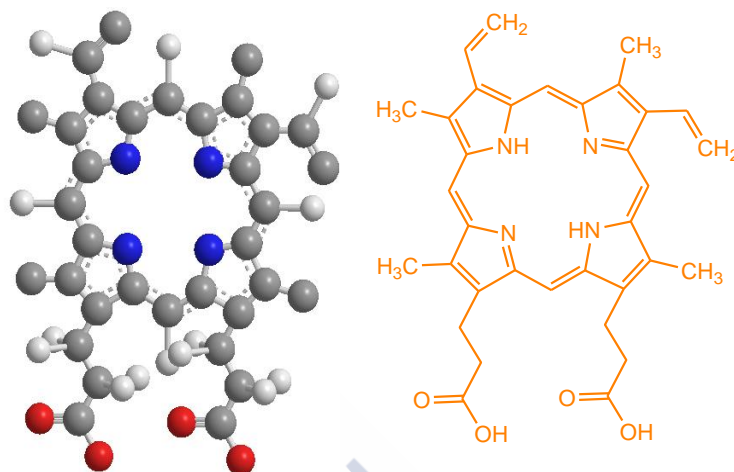


Figura 2.1 Estructura de la Protoporfirina IX (PPIX)

En esta parte del trabajo se aborda el estudio de la reacción de curado del sistema BADGE n=0/PPIX mediante calorimetría diferencial de barrido, espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

2.1. Materiales y preparación de la muestra

El sistema termoestable utilizado está formado por la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A, BADGE n=0 (Resin 332 de Sigma Chemical Company, San Louis, USA) con un peso molecular 340,41 g/mol, y como endurecedor la protoporfirina IX de Sigma Aldrich con un peso molecular de 562,66 g/mol. Estos productos comerciales han sido utilizados sin purificaciones ulteriores. La resina se guardó en un desecador preservado de la luz para evitar la oxidación y la carbonatación mientras que la protoporfirina IX se almacenó en la nevera a una temperatura entre 2-8°C.

Se ha utilizado una relación molar 2:1 de BADGE n=0/PPIX. Estos compuestos fueron cuidadosa y homogéneamente mezclados a temperatura ambiente. Una muestra de esta mezcla (entre 8 y 10 mg) fue introducida en capsulas de aluminio para el análisis por DSC. Se determinó la relación óptima (BADGE, n=0)/PPIX mediante la ejecución de experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/agente entrecruzante por el método dinámico.

2.2. Interpretación de las curvas calorimétricas.

Los experimentos dinámicos del polímero (BADGE, n=0)/PPIX muestran dos señales. La primera señal exotérmica presenta un mínimo a la temperatura de 225°C,

con una entalpía de -107.8 J g^{-1} . La segunda presenta el mínimo a 302°C con una entalpía de -74.9 J g^{-1} (Figura 2.2). La primera señal se corresponde a la reacción de esterificación mientras que la segunda se debe a la eterificación.

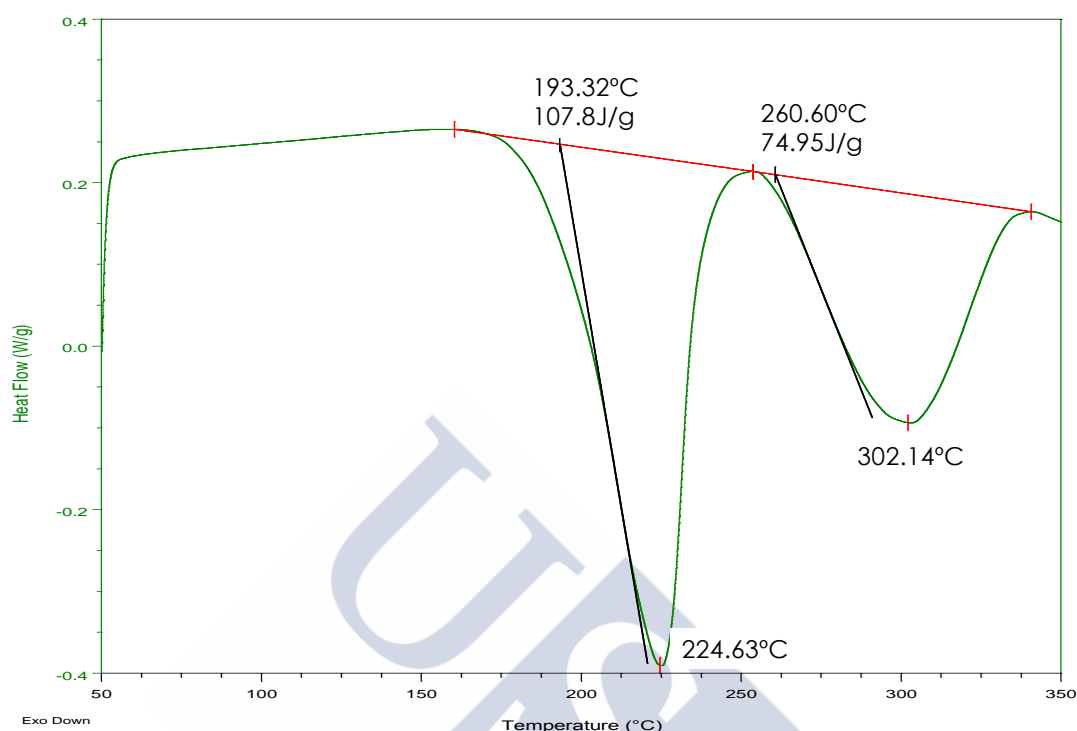


Figura 2.2 Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$)/PPIX en proporción 2:1 molar a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Tabla 2.1 resume algunos de los resultados obtenidos para la entalpía de reacción a diferentes proporciones (BADGE, $n=0$)/PPIX. Como se puede observar el máximo cambio de entalpía para la primera señal, $\Delta H_{T, \text{máx}} = -105.2 \pm 3.7 \text{ J g}^{-1}$, corresponde a una relación 2:1. Al ir aumentando la proporción de epoxi en la mezcla, las entalpías de reacción disminuyen apreciablemente. Este mismo comportamiento se observa para la relación 1:1.

Tabla 2.1. Experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi / agente de curado por el método dinámico

(BADGE, $n=0$)/PPIX	$\Delta H_T (\text{J g}^{-1})$	
	Señal 1	Señal 2
1:1	92.2	-
2:1	105.2 ± 3.7	69.7 ± 7.5
6:1	28.6	50.6
9:1	27.8	78.1

A temperaturas superiores, cuando hay un exceso de epoxi y una vez consumido el ácido, ocurre la reacción de eterificación, que se corresponde con la señal 2 de la Tabla 2.1. Los valores de entalpía para esta señal no muestran una tendencia concreta, lo que puede ser debido a que a estas temperaturas comienza la termodegradación de la resina epoxi y, por lo tanto, en la mayoría de los experimentos calorimétricos aparece un solapamiento de la señal anteriormente citada con la de la eterificación. La Figura 2.3 muestra que a composiciones por encima de 2:1 (mol/mol)

aparece una señal endotérmica correspondiente con la descomposición de la resina epoxi que está en exceso y que no ha llegado a reaccionar con los ácidos carboxílicos de la porfirina. El valor de T_g que se obtuvo para la proporción de 2:1 es de 140°C.

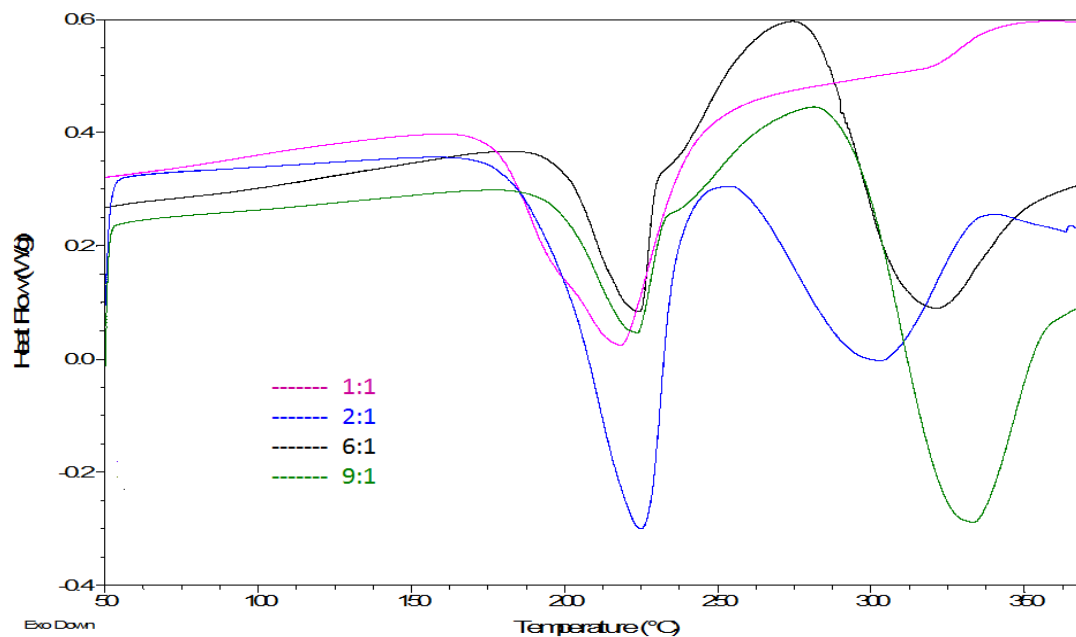


Figura 2.3 Ensayos dinámicos para el sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/PPIX a diferentes proporciones molares $n:1$ ($n=4, 6$ y 9)

La Figura 2.4 a) recoge una imagen TEM para del sistema curado dinámicamente hasta una temperatura de 250°C. La existencia de ondas en el material indica que el curado del material no es completo ya que durante la preparación de la muestra para la microscopía el material estaba maleable. Sin embargo, la Figura 2.4 b) muestra un sistema homogéneo y totalmente curado gracias a que el mismo fue llevado hasta 350°C.

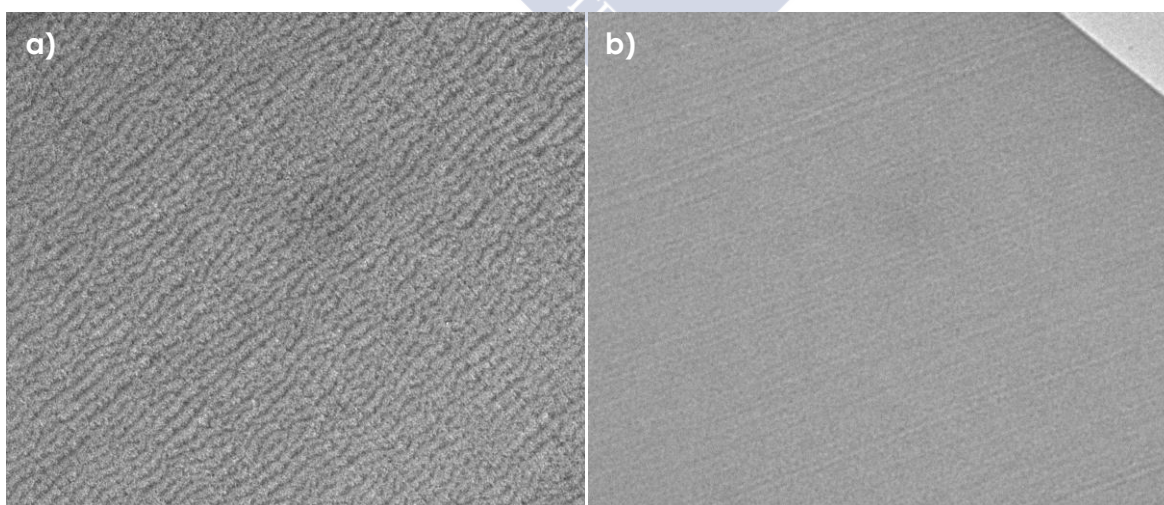


Figura 2.4 Imágenes TEM del sistema BADGE $n=0$ /PPIX **a)** curado hasta 230°C y **b)** curado hasta 350°C

2.3. Caracterización de las curvas TG

Los termogramas obtenidos a partir del análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 2.5) revelaron que aunque la resina epoxi se descompone a una temperatura de 336°C en atmósfera de nitrógeno, el material curado es térmicamente estable hasta 396°C quedando un residuo del 36% de peso de la muestra. La protoporfirina mostró una curva tipo (v) con dos etapas de pérdida de peso diferenciadas: en la primera, a 328°C, la pérdida de peso total es del 5% y de un 18% en el intervalo de 328°C a 446°C debido principalmente a la descomposición de los grupos orgánicos unidos a los macrociclos, tales como; $-\text{CH}_3$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$, y; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ [1-2].

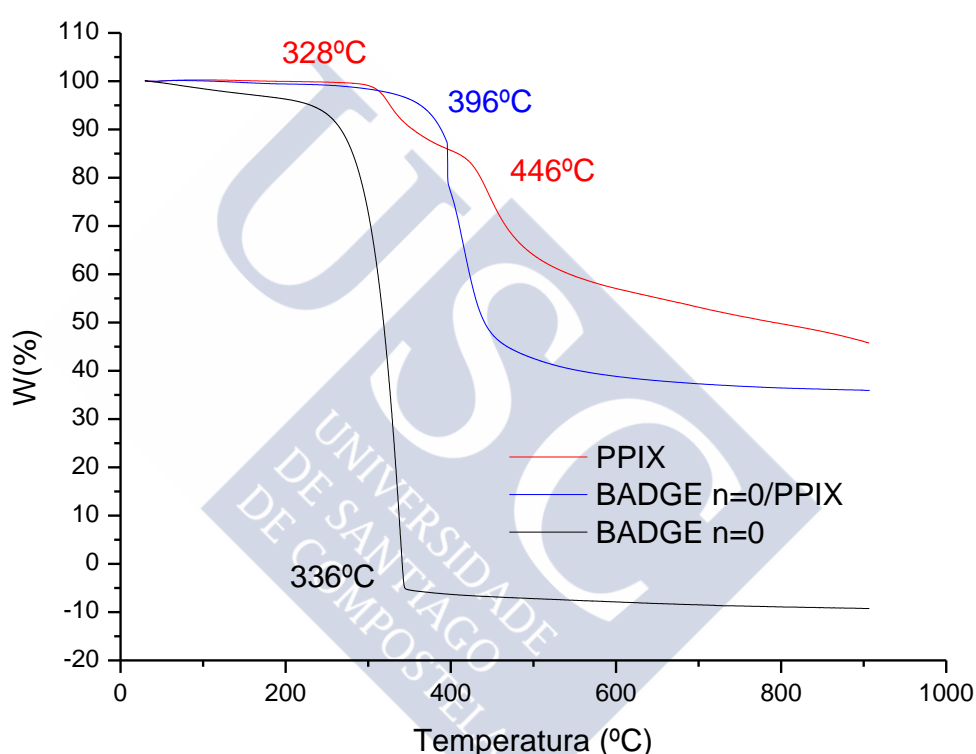


Figura 2.5. Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/PPIX y de los productos de partida a 10 °C/min en atmósfera de N_2 .

Para conocer a qué se debe la pérdida de peso del material curado, hemos hecho un experimento de RMN de sólidos de ^{13}C (Figura 2.6). En el espectro se puede apreciar que parte de los ésteres formados en la reacción todavía siguen unidos a las cadenas (señal a 172 ppm), pero otros se han roto y han formado carbonatos (señal a 165 ppm). Las señales entre 155 y 134 ppm se corresponden a los carbonos de los pirroles que forman el macrociclo, lo que significa que el anillo se mantiene intacto a esas temperaturas. Sin embargo, se echan en falta las señales de los grupos vinilo y metilo unidos al macrociclo que deberían aparecer en torno a 117 y 11 ppm respectivamente [3]. En el espectro de RMN se puede observar que en la zona de 70 ppm no aparece ninguna banda característica, lo que indica que todos los enlaces de tipo éter ya se han roto a esa temperatura.

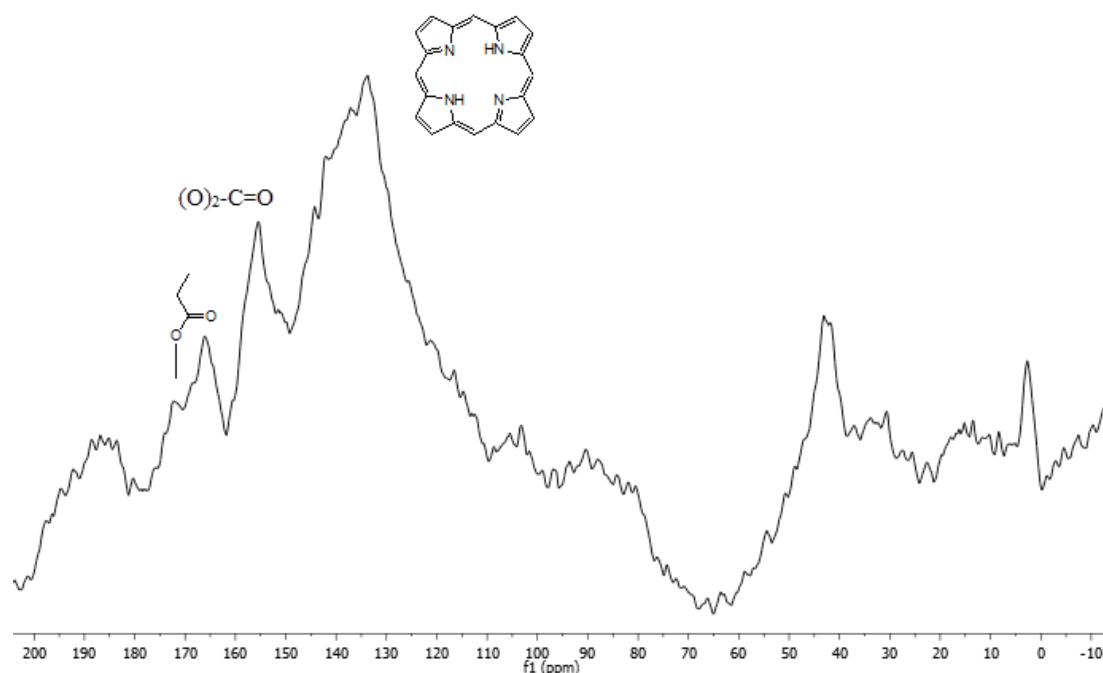


Figura 2.6. Espectro C-13 CPMAS a 20kHz del sistema (BADGE $n=0$)/PPIX curado hasta 390°C.

En la Figura 2.7 se puede observar que ninguna de las señales obtenidas por DSC se corresponden a un proceso de termodegradación o descomposición térmica.

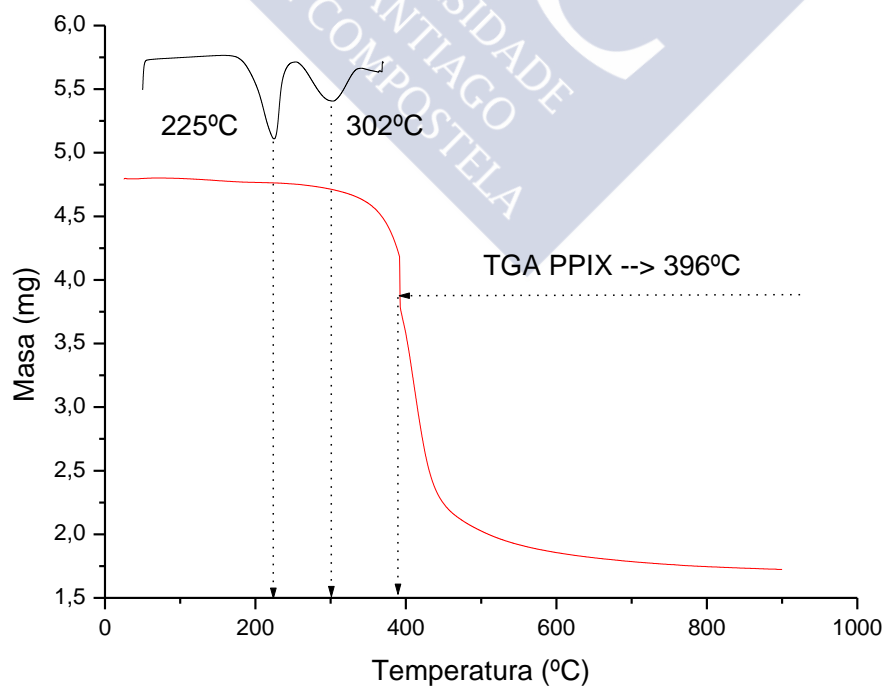


Figura 2.7. Curvas experimentales de TGA y DSC para el sistema (BADGE $n=0$)/PPIX

2.4. Espectroscopia de infrarrojo

El espectro FT-IR de la protoporfirina IX (Figura 2.8) difiere un poco al ya comentado para la Hemina (FePPIX) debido a que no lleva ningún metal complejoado. El metal le daba mayor simetría al complejo disminuyendo las bandas de absorción. Además el espectro de IR de la protoporfirina IX muestra la presencia de las bandas características de vibración del enlace N-H en el rango espectral $3311\text{--}3528\text{ cm}^{-1}$. Así, la señal a 3311 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones de tensión asociadas al enlace N-H. Aparte de las señales típicas para el anillo porfirínico, en la figura se pueden ver también las bandas características de los ácidos carboxílicos [4] comentadas ya con anterioridad en el capítulo 2. La banda vibracional asociada al carbonilo aparece a 1691 cm^{-1} .

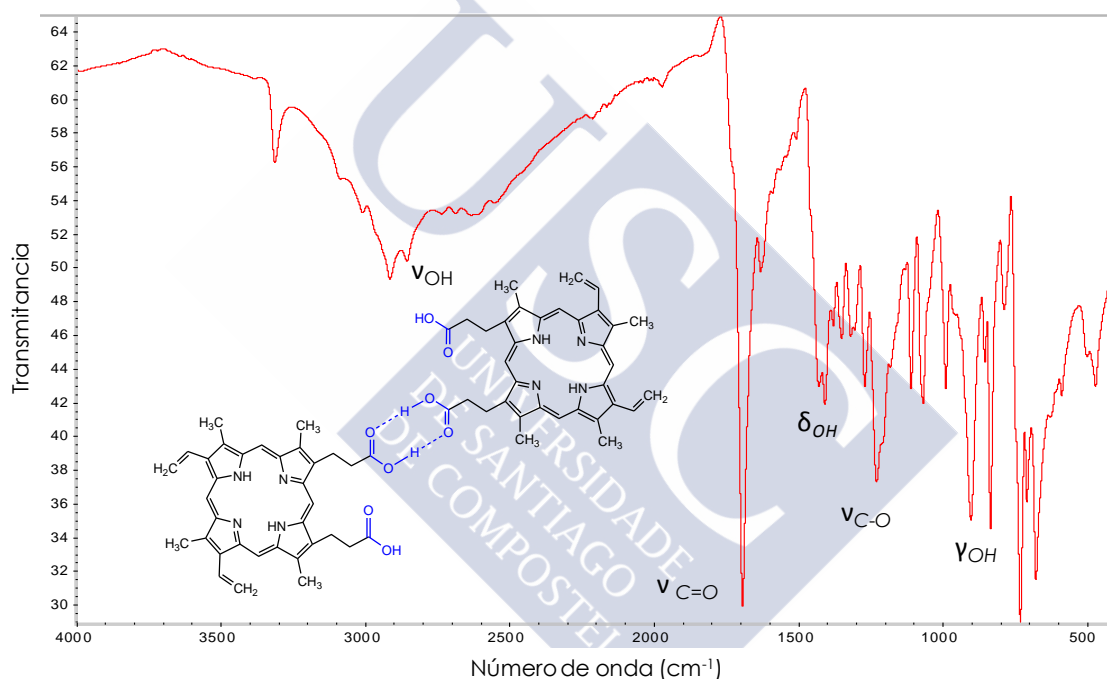


Figura 2.8. Espectro FTIR de la Protoporfirina IX

En la Figura 2.9 a) se pueden ver los espectros FT-IR del BADGE $n=0$ (línea azul) y del sistema epoxídico (BADGE $n=0$)/PPIX curado en la proporción 2:1 (mol/mol) hasta la temperatura de 240°C (línea roja) que se ha considerado como curado intermedio y hasta 350°C (línea verde) donde el material estaría totalmente curado (vide supra). En este figura se puede observar un incremento significativo de la transmitancia a 3450 cm^{-1} que puede ser asignado a los grupos hidroxilo que se forman durante la polimerización. Este aumento va acompañado de un descenso de la intensidad a 915 cm^{-1} , señal asignada a los grupos epoxi. La banda intensa que teníamos en la protoporfirina IX pura a 1691 cm^{-1} , que se corresponde con los ácidos carboxílicos, disminuye, a la vez que aumenta una nueva banda en 1728 cm^{-1} asociada a la formación de los grupos éster. Por último, la eterificación queda evidenciada por la observación del aumento de intensidad de la banda de vibración para éteres alifáticos (C-O-C) en 1100 cm^{-1} . La banda asociada a los grupos éster (1728 cm^{-1}) es

prácticamente igual para el sistema con un curado intermedio que para el del curado total. Esto confirmaría que a temperaturas elevadas no quedan grupos ácido para reaccionar y sólo tiene lugar la reacción de eterificación. En la Gráfica 2.9 b) se puede apreciar un aumento en la zona de 1100 cm^{-1} en el curado total respecto curado intermedio. Esto quiere decir que existe una mayor reacción de eterificación a temperaturas elevadas, alrededor de 300°C , que se corresponde con la segunda señal que aparece en los termogramas de DSC.

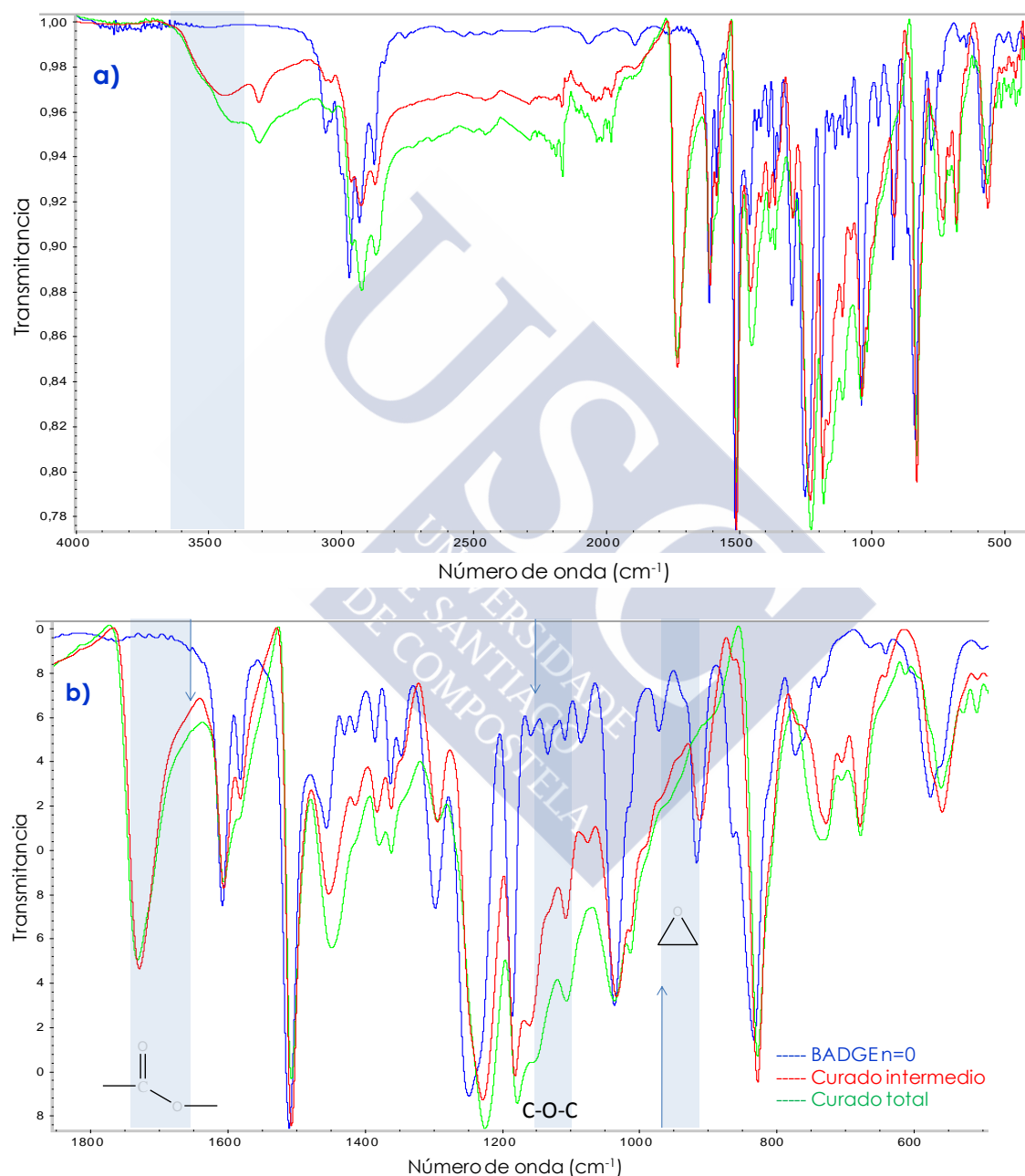


Figura 2.9: a) Espectros FT-IR del BADGE $n=0$ y del sistema epoxídico (BADGE $n=0$ /PPIX) curado en la proporción 2:1 (mol/mol); b) Ampliación de los espectros de la imagen superior en el intervalo $1900\text{--}450\text{ cm}^{-1}$

2.5. Resonancia magnética nuclear de sólidos

El espectro C-13 CPMAS a 20kHz de la Protoporfirina IX se puede ver en la Figura 2.10. La señal a 180 ppm se asigna a los ácidos carboxílicos alifáticos. Los carbonos de los pirroles aparecen a 148 y 130 ppm mientras que los carbonos en las posiciones meso lo hacen en torno a 96 ppm [3].

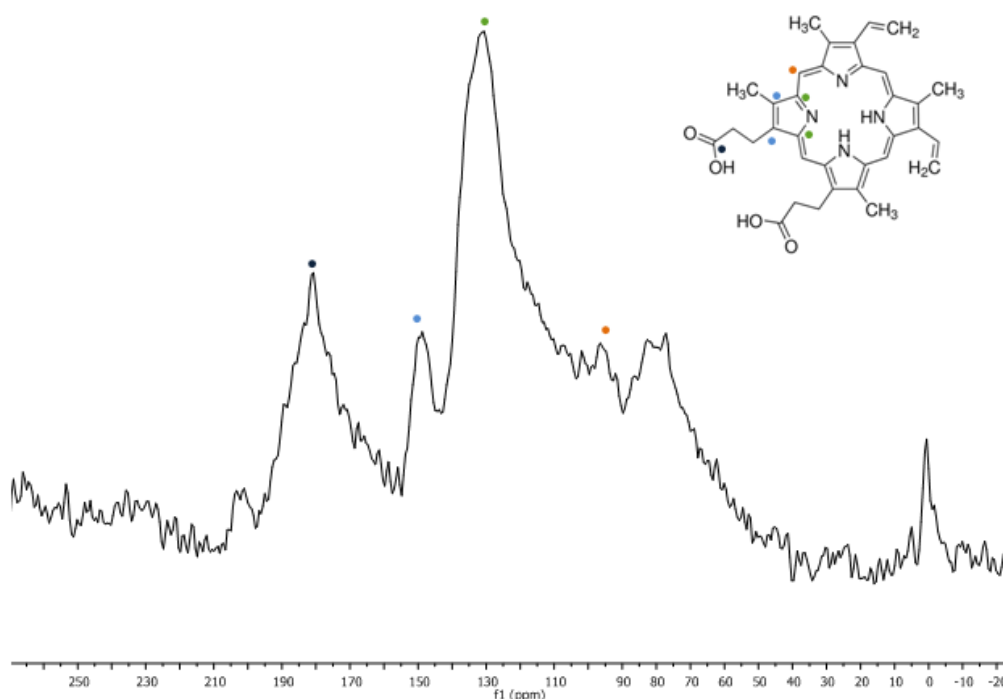


Figura 2.10. Espectro C-13 CPMAS a 20kHz de la Protoporfirina IX

En la Figura 2.11 se muestra el espectro de RMN-¹³C del sistema (BADGE n=0)/PPIX que fue curado hasta la temperatura de 250°C. La señal correspondiente a los carbonos de los ácidos de la Protoporfirina IX a 180 ppm ha desaparecido y en su lugar aparece una señal a 173 ppm, característica de los ésteres. Esto confirma que a esta temperatura todo el ácido disponible ha reaccionado con la resina. Sin embargo, al existir resina en exceso, aun quedan grupos epoxi sin reaccionar. Las señales a 50 y 42 ppm se corresponden con los carbonos C-H y C-H₂ de los epóxidos. Las resonancias a 157, 144, 140, 136, 127 y 116 ppm se asignan a los carbonos aromáticos-protonados y no protonados de los anillos bencénicos de la resina y los pirrólicos del macrociclo (ver asignaciones en la Figura 2.11). Las resonancias a 70 ppm se atribuyen a los carbonos lineales que están unidos al átomo de oxígeno (O-CH y CH₂-O). Además, la resonancia a 31 ppm se asigna a los grupos metilo unidos al carbono cuaternario en la resina y la señal a 11 ppm se corresponde con los grupos metilo unidos al macrociclo.

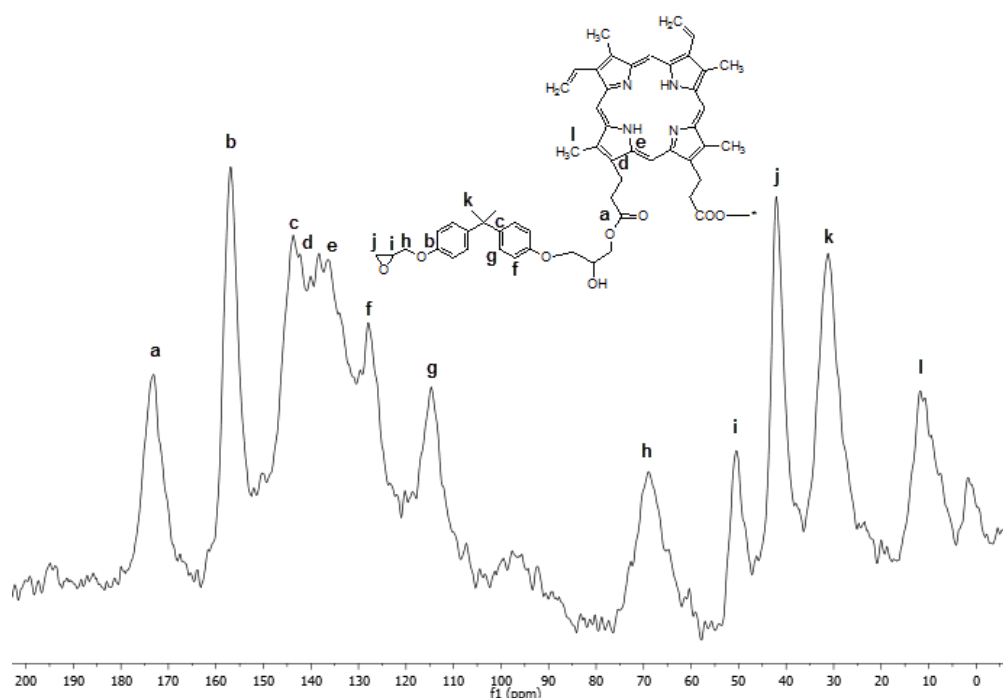


Figura 2.11. Espectro C-13 CPMAS a 20kHz del sistema BADGE $n=0$ /PPIX curado hasta 250°C

2.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC

En la Figura 2.12 se muestran los termogramas para las muestras curadas dinámicamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Si bien todas las muestras contenían un peso aproximado de 7 mg, los termogramas, a efectos comparativos, se han normalizado, dividiendo la señal calorimétrica por unidad de peso. Se puede observar que, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, los picos de la exotermas se desplazan a temperaturas mayores y se hacen más estrechos y profundos. Este mismo comportamiento ya ha sido descrito en los capítulos anteriores.

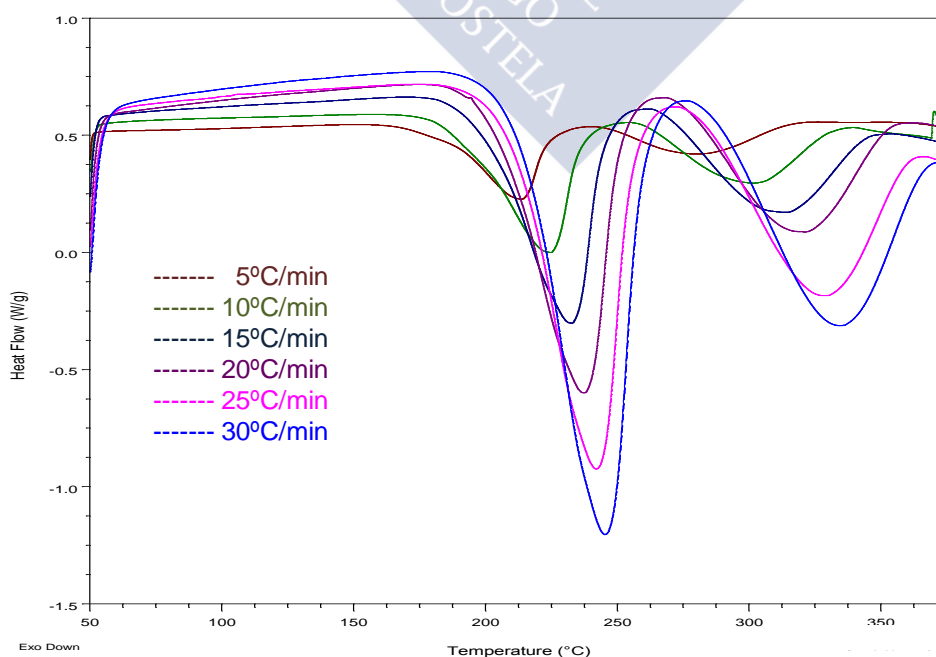


Figura 2.12. Termogramas DSC dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

A partir de los termogramas, es posible ver ciertas características del proceso de curado. La velocidad de calentamiento influye en el tiempo y en la velocidad de curado. A velocidades bajas de calentamiento, el proceso de curado se inicia a temperaturas más bajas, pero a tiempos más altos (la temperatura y el tiempo están relacionados con la velocidad de calentamiento). Cuanto más baja es la velocidad de calentamiento, más lenta es la velocidad de reacción, una vez iniciada la reacción.

Método de Kissinger

Deducido inicialmente para la descomposición de sólidos, este método se basa en la suposición de que el pico exotérmico coincide con la máxima velocidad de reacción. Kissinger, diferenciando la ecuación básica de velocidad con $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, igualando a 0 reordenando y tomando logaritmos, obtuvo para el pico exotérmico la expresión 2.1:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m) \cdot \frac{AR}{E}\right] \quad (2.1)$$

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $(10^3/T)$ (Figura 2.13) se puede determinar la energía de activación del proceso de curado. La energía de activación obtenida para este sistema fue de 109 ± 2 kJ/mol con una regresión de 0.9993 para el primer pico y 83 ± 2 kJ/mol con una regresión de 0.9981 para el segundo pico.

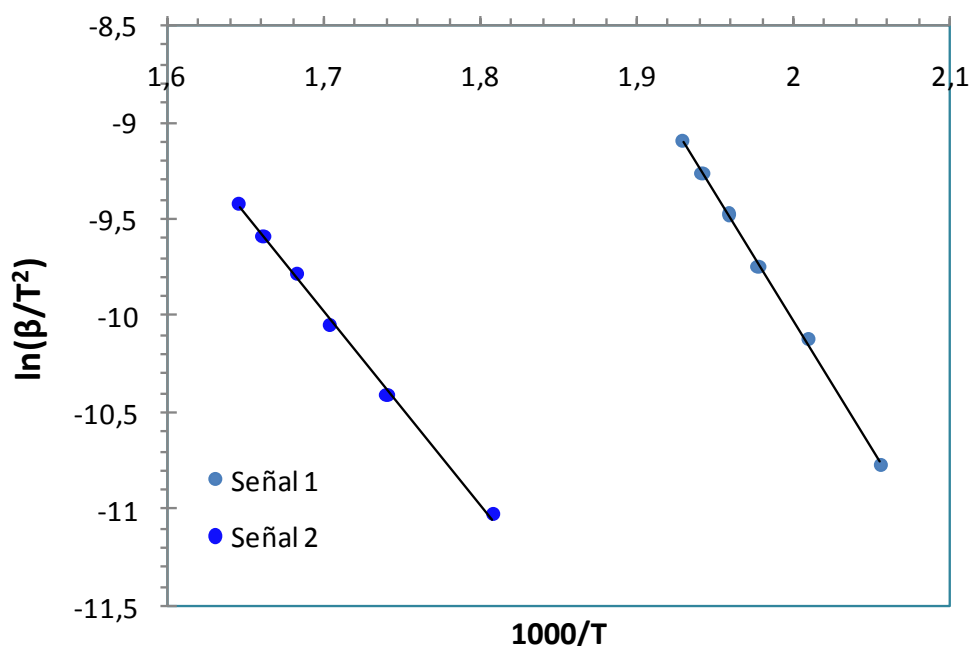


Figura 2.13. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger para el sistema (BADGE $n=0$)/PPIX

Método de Flynn-Wall-Ozawa

Flynn y Wall, por un lado, y Ozawa por otro [5-6], desarrollaron un método en el que usaban la aproximación de Doyle [7] para, sin necesidad de conocer el orden de reacción, poder determinar la energía de activación:

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \quad (2.2)$$

De este modo se puede representar $\log \beta$ frente al inverso de la temperatura absoluta y obtener E como la pendiente del ajuste lineal.

Debido a que la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa se deduce siguiendo la aproximación de Doyle, se utilizan las conversiones entre el 10-50 %. que son los límites permitidos por dicha aproximación. En la Figura 2.14 se muestran los ajustes de esta ecuación a las distintas conversiones para el primer pico calorimétrico.

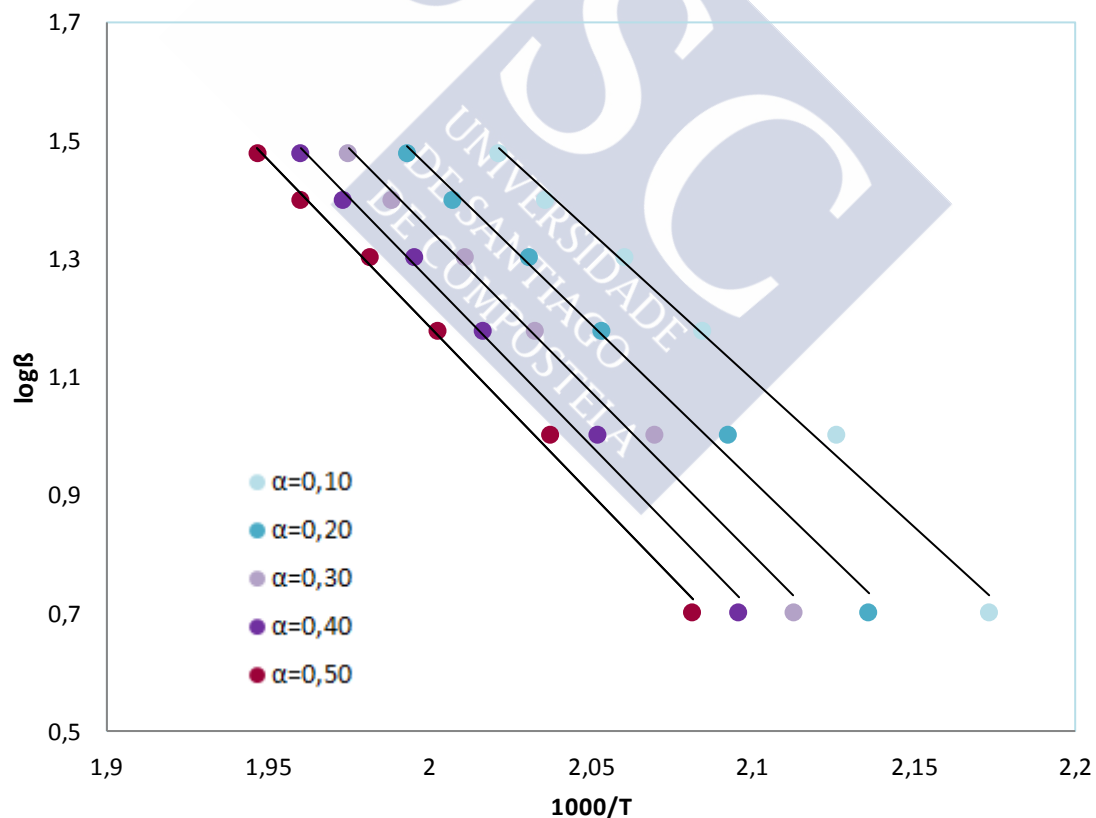


Figura 2.14. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la primera señal

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la primera señal.

α	E_a	R^2
0.10	91 ± 4	0.9937
0.20	96 ± 4	0.9925
0.30	100 ± 4	0.9937
0.40	102 ± 4	0.9949
0.50	103 ± 3	0.9957

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 50% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **99 ± 4 kJ/mol**. En la Figura 2.14 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [8-9].

En la Figura 2.15 se muestran los ajustes de esta ecuación a las distintas conversiones para el segundo pico calorimétrico.

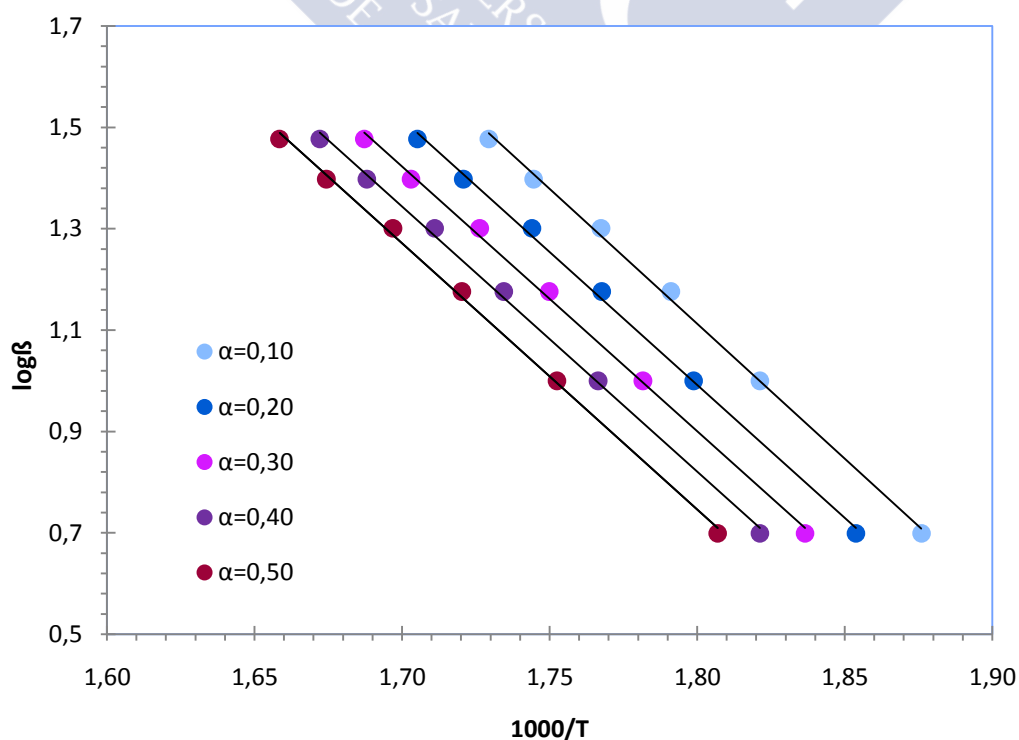


Figura 2.15. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la segunda señal

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la segunda señal

α	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	97±2	0.9981
0.20	95±2	0.9981
0.30	95±2	0.9981
0.40	96±2	0.9987
0.50	96±2	0.9984

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 10% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **96±2 kJ/mol**. En la Figura 7.15 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a este sistema en el intervalo de conversiones utilizado [8-9].

Método de Coats-Redfern [10]

La ecuación 2.3 utilizada para este método es la misma que la que aparece en capítulo 1 y 2 para ZnTPyP y Hemina respectivamente.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (2.3)$$

Para cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido se puede definir una $g(\alpha)$, a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para conversiones comprendidas entre 0.1 y 0.5. Una vez conocidas las funciones $g(\alpha)$ podremos hacer el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación a cada velocidad de calentamiento. Las Tablas 2.4. (a-f) muestran los valores de estos parámetros para la señal1 y las Tablas 2.5. (a-f) para la señal 2.

Señal 1:

Tabla 2.4.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	77.1 ±0.6	0.9998
A3	48.8 ±0.4	0.9998
A4	34.6 ±0.3	0.9998

R1	137.9 ±2.6	0.9989
R2	149.5 ±0.8	0.9999
R3	153.6 ±0.2	1.0000
D1	283.7 ±5.2	0.9990
D2	298.7 ±3.0	0.9997
D3	315.0 ±0.4	1.0000
D4	304.1 ±2.1	0.9999
F1	161.9 ±1.2	0.9998
F2	189.1 ±6.0	0.9970
F3	219 ±12	0.9915

Tabla 2.4.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	80.0 ±1.1	0.9994
A3	50.6 ±0.7	0.9993
A4	36.0 ±0.6	0.9993
R1	142.8 ±5.5	0.9956
R2	154.9 ±3.9	0.9981
R3	159.2 ±3.3	0.9987
D1	294 ±11	0.9958
D2	309.3 ±9.0	0.9975
D3	326.3 ±6.7	0.9988
D4	315.0 ±8.2	0.9980
F1	167.9 ±2.2	0.9995
F2	196.3 ±2.9	0.9993
F3	228.0 ±8.1	0.9962

Tabla 2.4.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15$ °C/ min

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	87,2 ±1,2	0,9995
A3	55,4 ±0,8	0,9994
A4	39,5 ±0,6	0,9993
R1	155,4 ±6,0	0,9955
R2	168,6 ±4,3	0,9981
R3	173,1 ±3,6	0,9987
D1	319 ±12	0,9957
D2	335,9 ±9,8	0,9974
D3	354,4 ±7,2	0,9987
D4	342,1 ±9,0	0,9979
F1	182,6 ±2,3	0,9995
F2	213,4 ±2,7	0,9995
F3	247,8 ±8,4	0,9965

Tabla 2.4.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	90.9 \pm 1.6	0.9990
A3	57.8 \pm 1.1	0.9989
A4	41.3 \pm 0.8	0.9988
R1	161.7 \pm 7.0	0.9944
R2	175.3 \pm 5.3	0.9973
R3	180.1 \pm 4.6	0.9980
D1	332 \pm 14	0.9947
D2	349 \pm 12	0.9966
D3	368.4 \pm 9.2	0.9981
D4	356 \pm 11	0.9972
F1	190.0 \pm 3.2	0.9991
F2	222.1 \pm 1.8	0.9998
F3	257.9 \pm 7.6	0.9974

Tabla 2.4.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	94.9 \pm 1.5	0.9992
A3	60.5 \pm 1.0	0.9991
A4	43.3 \pm 0.8	0.9990
R1	168.6 \pm 7.0	0.9948
R2	182.9 \pm 5.2	0.9976
R3	187.8 \pm 4.5	0.9983
D1	346 \pm 14	0.9951
D2	364 \pm 12	0.9969
D3	384.0 \pm 8.9	0.9984
D4	371 \pm 11	0.9975
F1	198.1 \pm 3.0	0.9993
F2	231.5 \pm 2.2	0.9997
F3	268.8 \pm 8.3	0.9971

Tabla 2.4.f. Método de Coats-Redfern para $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	96.7 \pm 1.7	0.9991
A3	61.7 \pm 1.1	0.9990
A4	44.2 \pm 0.8	0.9989
R1	171.8 \pm 7.3	0.9946
R2	186.3 \pm 5.4	0.9974
R3	191.3 \pm 4.8	0.9982
D1	352 \pm 15	0.9948
D2	371 \pm 12	0.9967
D3	391.1 \pm 9.5	0.9982

D4	378 ±11	0.9973
F1	201.8 ±3.3	0.9992
F2	235.8 ±1.9	0.9998
F3	273.8 ±8.2	0.9973

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (109 ± 2 kJ/mol), Flynn-Wall-Ozawa (99 ± 14 kJ/mol), podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 30°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger.

Señal 2:

Tabla 2.5.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	104.0 ±6.4	0.9886
A3	66.3 ±4.3	0.9875
A4	47.5 ±3.2	0.9863
R1	184 ±16	0.9782
R2	200 ±15	0.9845
R3	206 ±14	0.9864
D1	377 ±32	0.9793
D2	398 ±30	0.9832
D3	420 ±28	0.9870
D4	405 ±29	0.9846
F1	217 ±13	0.9896
F2	254.3 ±8.9	0.9964
F3	296.1 ±4.3	0.9994

Tabla 2.5.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	104.2 ±6.0	0.9902
A3	66.4 ±4.0	0.9892
A4	47.5 ±3.0	0.9881
R1	185 ±15	0.9803
R2	201 ±14	0.9863
R3	206 ±13	0.9880
D1	379 ±30	0.9813
D2	400 ±28	0.9850
D3	422 ±26	0.9886

D4	407 ±28	0.9863
F1	218 ±12	0.9910
F2	255 ±7.8	0.9972
F3	297.1 ±3.4	0.9996

Tabla 2.5.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	100.9 ±5.5	0.9912
A3	64.1 ±3.7	0.9903
A4	45.7 ±2.8	0.9892
R1	179 ±14	0.9817
R2	195 ±13	0.9875
R3	200 ±12	0.9891
D1	368 ±28	0.9827
D2	388 ±26	0.9863
D3	410 ±24	0.9897
D4	395 ±26	0.9875
F1	211 ±11	0.9920
F2	247.6 ±6.9	0.9977
F3	288.2 ±2.8	0.9997

Tabla 2.5.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	101.3 ±5.4	0.9915
A3	64.3 ±3.6	0.9906
A4	45.9 ±2.7	0.9895
R1	180 ±14	0.9822
R2	196 ±13	0.9878
R3	201 ±12	0.9895
D1	370 ±28	0.9831
D2	390 ±26	0.9867
D3	412 ±24	0.9900
D4	397 ±25	0.9878
F1	212 ±11	0.9923
F2	248.7 ±6.6	0.9979
F3	289.5 ±2.5	0.9998

Tabla 7.5.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	101.7 ±4.8	0.9933

A3	64.5 ±3.2	0.9926
A4	46.0 ±2.4	0.9917
R1	181 ±13	0.9847
R2	196 ±11	0.9900
R3	202 ±11	0.9914
D1	371 ±26	0.9856
D2	392 ±24	0.9888
D3	413 ±22	0.9918
D4	399 ±23	0.9899
F1	213.0 ±9.6	0.9939
F2	249.6 ±5.3	0.9987
F3	290.5 ±2.3	0.9998

Tabla 7.5.f. Método de Coats-Redfern para $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	100.4 ±4.5	0.9940
A3	63.7 ±3.0	0.9933
A4	45.3 ±2.3	0.9925
R1	179 ±12	0.9857
R2	194 ±11	0.9908
R3	200 ±10	0.9922
D1	367 ±25	0.9865
D2	387 ±23	0.9897
D3	409 ±20	0.9926
D4	394 ±22	0.9907
F1	211 ±9.0	0.9946
F2	246.7 ±4.7	0.9989
F3	287.1 ±2.8	0.9997

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**83±2 kJ/mol**), Flynn-Wall-Ozawa (**96±2kJ/mol**), podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 30°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger.

3. Protoporfirina IX de Zinc (ZPP)

La protoporfirina de Zinc (ZPP) (Figura 3.1) es un compuesto que se encuentra en los glóbulos rojos de la sangre cuando la producción de hemina es inhibida por el envenenamiento por plomo o la falta de hierro. En tales casos la protoporfirina IX (precursor de la hemina) en lugar de incorporar un ion ferroso para formar el grupo hemo, incorpora un ion de zinc, formando la protoporfirina de Zinc [11].

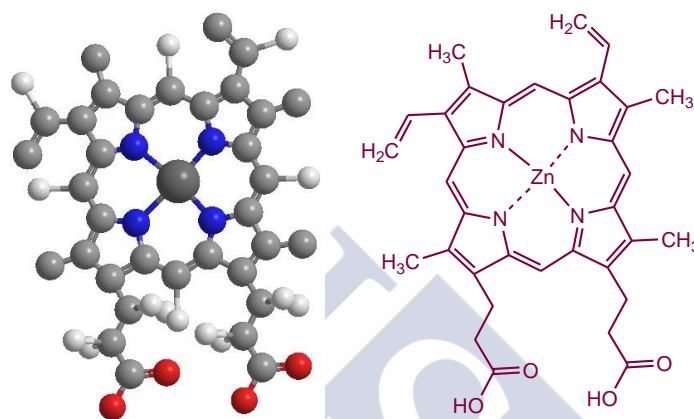


Figura 3.1 Estructura de la Protoporfirina IX de Zinc.

La solubilidad de la porfirina está relacionado con el número de grupos carboxilo libres que tenga. La protoporfirina, teniendo sólo dos de estos grupos, es lipófila y, al contener un átomo de Zinc, comparte numerosas características químicas con otras metaloporfirinas. Por ejemplo, es soluble y estable en disolución acuosa alcalina. Las metaloporfirinas son muy solubles también en disolventes orgánicos básicos tales como piridina y etanolamina, así como en algunos tensioactivos. En contraposición, una propiedad particularmente importante de la protoporfirina de Zinc es lo rápido que se pierde el Zinc tras una exposición a algún ácido fuerte [12-13].

Entre las propiedades físicas que distinguen a la protoporfirina de Zinc de la mayoría de las metaloporfirinas de origen natural es su fluorescencia. Una excepción es la clorofila, ya que contienen un átomo de magnesio en su estructura. La protoporfirina de hierro (hemina) y la vitamina B12 (una estructura de pirrol que contiene cobalto) no son fluorescentes.

Además de sus aplicaciones clínicas para diagnosticar los trastornos de hierro [11], la protoporfirina de Zinc tiene otras aplicaciones, no sólo en catálisis sino también en nuevos materiales para células solares.

3.1. Materiales y preparación de la muestra

El sistema termoestable utilizado está formado por la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A, cuyas características han sido compiladas en apartados precedentes. Como endurecedor se ha utilizado la protoporfirina de Zinc (ZPP) de Sigma Aldrich con

un peso molecular de 626.03 g/mol. Estos productos comerciales han sido utilizados sin purificaciones adicionales. Se guardaron en un desecador preservado de la luz para evitar la oxidación y la carbonatación.

Se ha utilizado una relación molar 2:1 de (BADGE, $n=0$)/ZPP. Estos compuestos fueron cuidadosa y homogéneamente mezclados a temperatura ambiente. Una muestra de esta mezcla (entre 8 y 10 mg) fue introducida en cápsulas de aluminio para el análisis por DSC. La relación óptima de (BADGE, $n=0$)/ZPP se determinó mediante la ejecución de experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/agente entrecruzante por el método dinámico.

3.2. Interpretación de las curvas calorimétricas

Un experimento dinámico del polímero (BADGE, $n=0$)/ZPP (Figura 3.2) muestra una primera señal exotérmica a la temperatura de 183°C con una entalpía de -95.0 J g⁻¹ y otra a 288°C con una entalpía de -29.8 J g⁻¹. La primera señal se corresponde a la reacción de esterificación mientras que la segunda se debe a la eterificación.

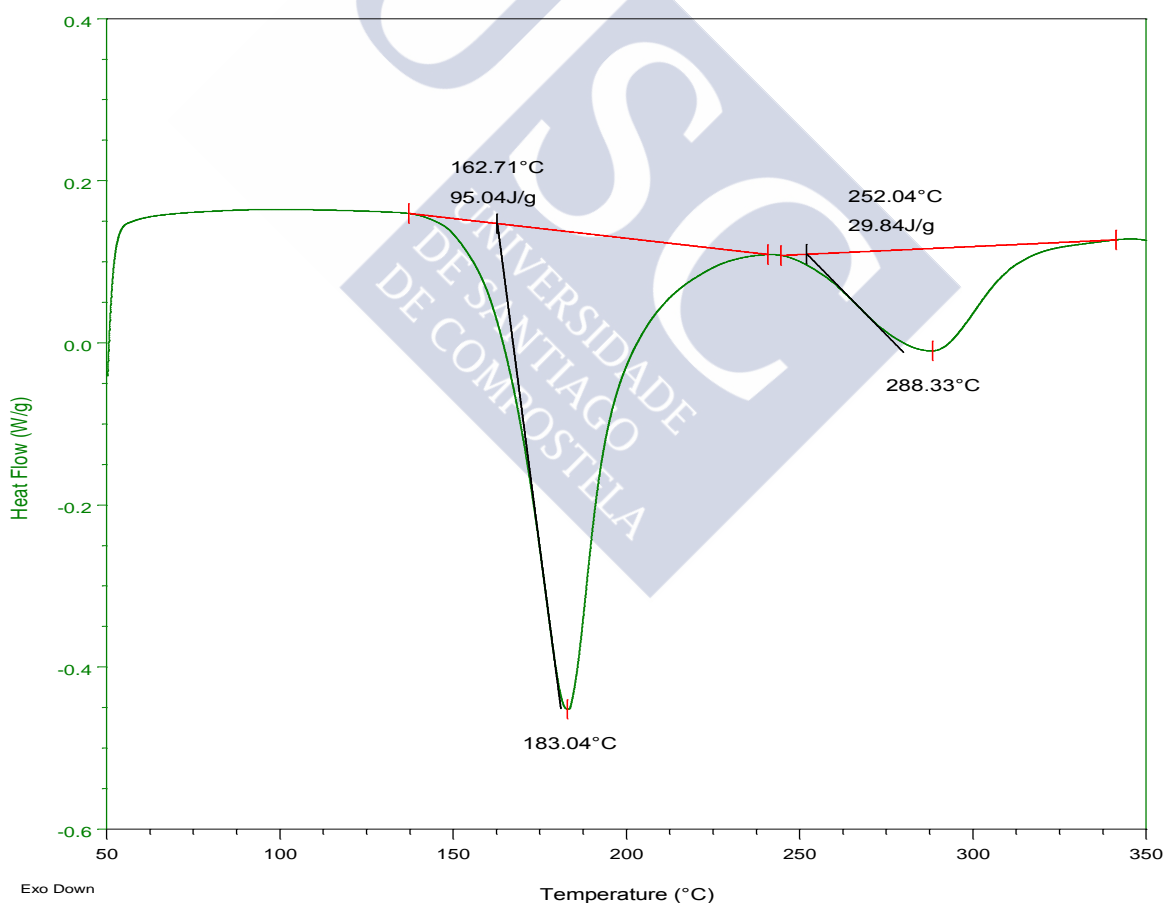


Figura 3.2 Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$)/ZPP en proporción molar 2:1 a una velocidad de calentamiento de 10 °C /min.

La Tabla 3.1 muestra algunos de los resultados obtenidos para la entalpía de reacción a diferentes proporciones. Como se puede observar el máximo cambio de

entalpía para la señal 1 $\Delta H_{T, \text{máx}} = -108.2 \pm 8.1 \text{ J g}^{-1}$, corresponde a una relación 2:1, a partir de este valor las entalpías de reacción disminuyen apreciablemente al ir aumentando la proporción de epoxi en la mezcla. Este mismo comportamiento se observa para la reacción estequiométrica 1:1.

Tabla 3.1. Experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi / agente de curado por el método dinámico

(BADGE, n=0)/ZPP	$\Delta H_T \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	
	Señal 1	Señal 2
1:1	-71.1	-18.8
2:1	-108.2 \pm 8.1	-27.9 \pm 5.4
4:1	-35.6	-117.8
9:1	-36.8	-237.8

A temperaturas más altas, cuando hay un exceso de epoxi y una vez consumido el ácido, ocurre la reacción de eterificación, que se corresponde con la señal 2 de la Tabla 3.1. Los valores de entalpía para esta señal muestran una tendencia a aumentar cuando incrementamos la cantidad de resina en exceso. Esto puede ser debido a que el Zinc funciona como un ácido de Lewis catalizando la reacción de eterificación. Al comparar este sistema con el anterior, en el que la protoporfirina no llevaba ningún metal complejoado, se observa que para la misma proporción de 9:1 el BADGE empieza a termodegradarse y la reacción de eterificación es menor. Sin embargo, con la ZPP la entalpía de reacción es de -237.8 J g^{-1} y ambas reacciones ocurren a temperaturas mucho menores. En la Figura 3.3 se puede apreciar esa tendencia. El valor de T_g que se obtuvo para la proporción de 2:1 fue de 119°C mientras que para proporción de 9:1 fue un poco menor (110°C).

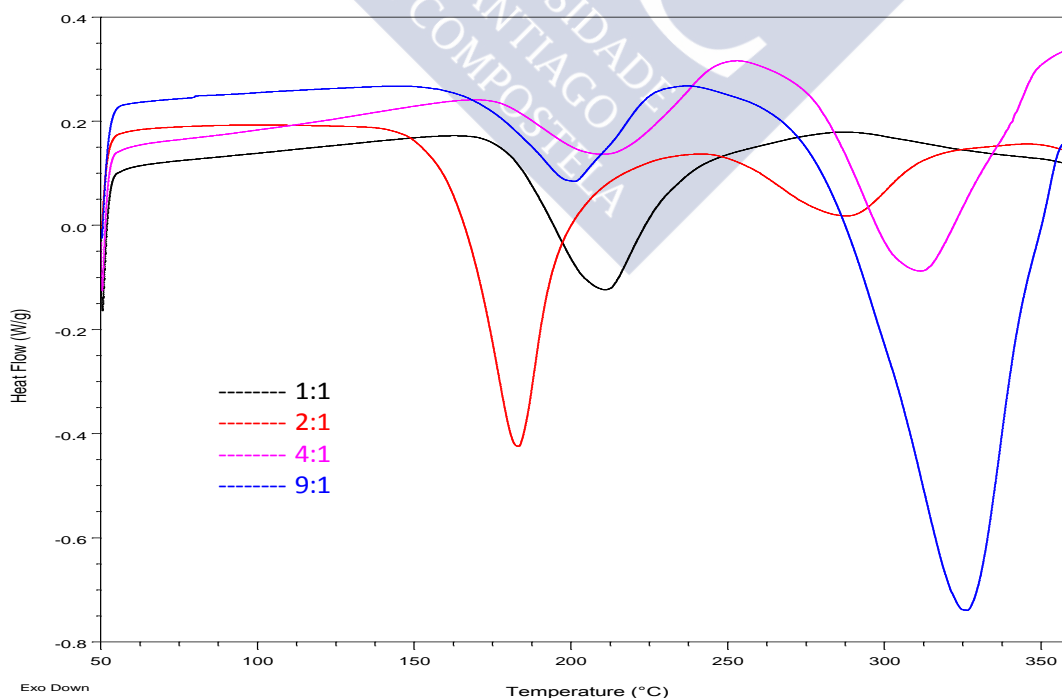


Figura 3.3 Ensayos dinámicos para el sistema epoxídico (BADGE, n=0)/ZPP a diferentes proporciones molares n:1 (n=2, 4, y 9)

3.3. Caracterización de las curvas TG

La Figura 3.4 muestra las curvas de TG tomadas en atmósfera de nitrógeno a 10°C/min del sistema BADGE n=0/ZPP y los reactivos de partida. La resina epoxi se descompone a una temperatura de 336°C. En el intervalo de temperaturas estudiado se observa que la protoporfirina de Zinc (ZPP) muestra una descomposición en dos etapas. En la primera etapa de descomposición a 345°C, se observa una pérdida de peso del 5% y, a continuación, en el intervalo de 350°C a 456°C, hay una pérdida de peso del 10%. Este hecho se puede atribuir a la descomposición de los grupos orgánicos unidos a los macrociclos, tales como; -CH₃; -CH=CH₂, y; -CH₂CH₂COOH [1-2]. El material curado es térmicamente estable hasta 392°C quedando un residuo del 2.8% en peso de la muestra.

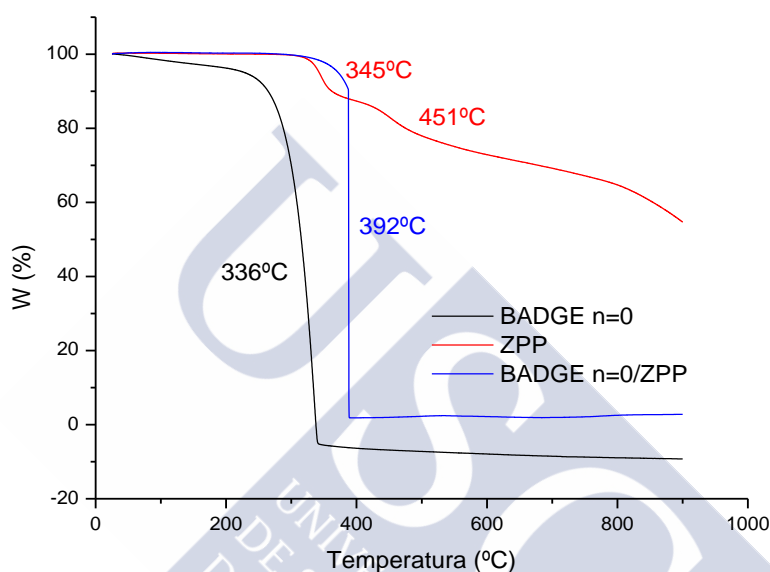


Figura 3.4. Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico (BADGE, n=0)/ZPP y de los productos de partida a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

En la Figura 3.5 se puede observar que ninguna de las señales obtenidas por calorimetría se corresponden a un proceso de descomposición.

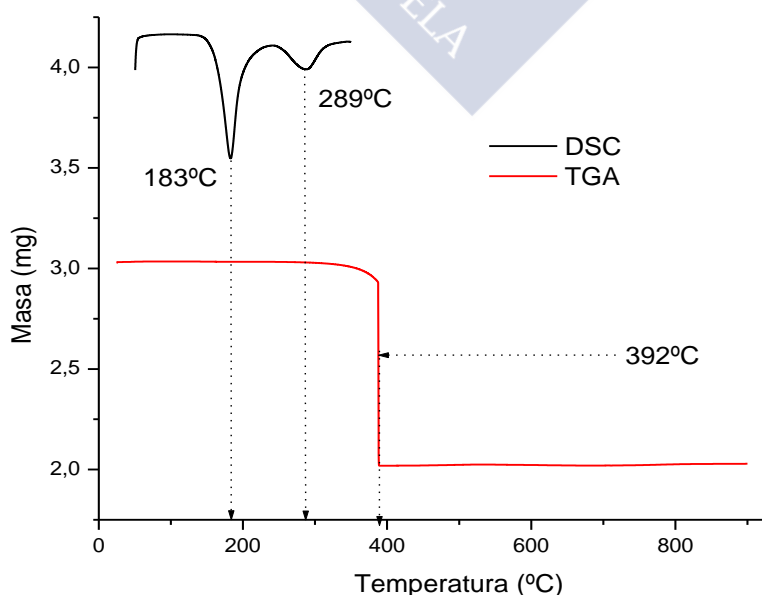


Figura 3.5 Curvas experimentales de TGA y DSC para el sistema (BADGE, n=0)/ZPP

3.4. Rayos X y TEM

Kevin M. Smith y colaboradores [14] estudiaron el comportamiento de la protoporfirina de Zinc dimetil éster, comprobando que la agregación de las porfirinas implicaba interacciones π - π que son independientes de la cadena lateral. La Figura 3.6 muestra diferentes estructuras encontradas para la protoporfirina de Zinc dimetil éster. En la estructura a) las interacciones metal-porfirina son las responsables de la agregación, la b) tiene una estructura cola-cola ($z=4.5$ Å, $\Delta=1.25$ Å) mientras que la c) es una estructura (cabeza-cola) ($z=3.5$ Å, $\Delta=1.5$ Å).

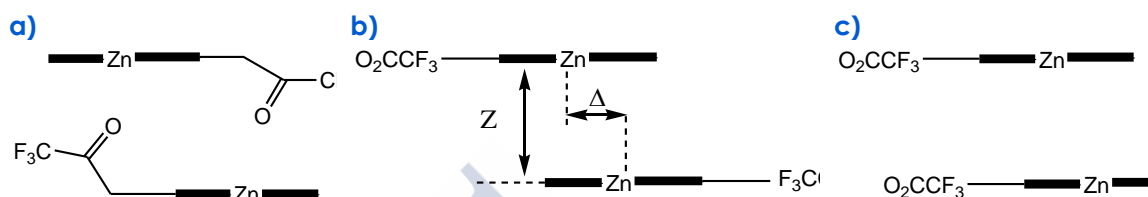


Figura 3.6. Diferentes estructuras encontradas para la protoporfirina de Zinc dimetil éster.

Como se puede ver en la Figura 3.6, para la muestra con protoporfirina de Zinc (ZPP) los picos de difracción desaparecen. Sólo aparece uno a 5.66 grados (15.49 Å) asignable a la porfina que además coincide con uno de los picos que aparecían en la muestra de la tetrapiridil porfina de Zinc (ZnTPyP). Está claro que se trata de una muestra mucho menos cristalina que la anterior. Desafortunadamente, una única señal de difracción no permite obtener mayor información.

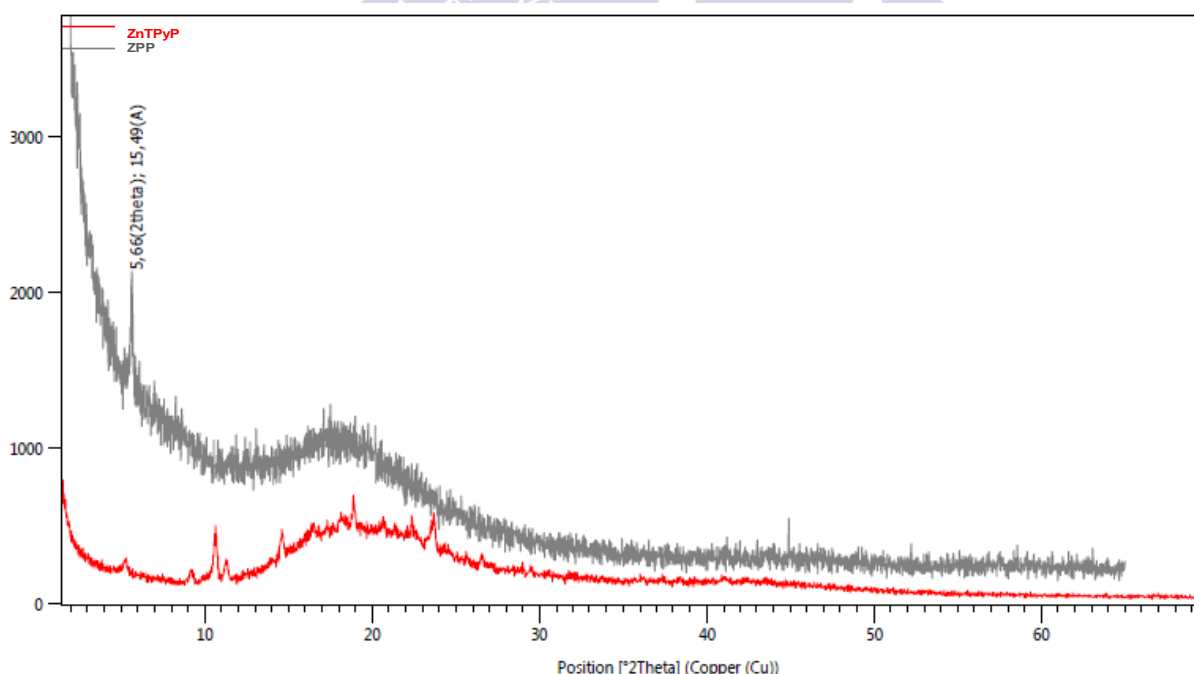


Figura 3.7. Difractogramas obtenidos de las dos muestras con Zinc analizadas. El difractograma de color rojo se corresponde con la resina epoxi modificada con la ZnTPyP a una temperatura de 290°C (estudiada en el Capítulo 1), mientras que el difractograma de color gris se corresponde con la resina epoxi modificada con la ZPP a la misma temperatura.

3.5. Espectroscopia de infrarrojo

En este apartado se muestran los espectros obtenidos por FT-IR tanto de la protoporfirina de Zinc (Figura 3.8) como de las muestras de resina epoxi modificada (Figura 3.9).

En la Figura 3.8 observamos un espectro FTIR muy similar al ya comentado para la hemina (capítulo 2) con las bandas características de una metaloporfirina.

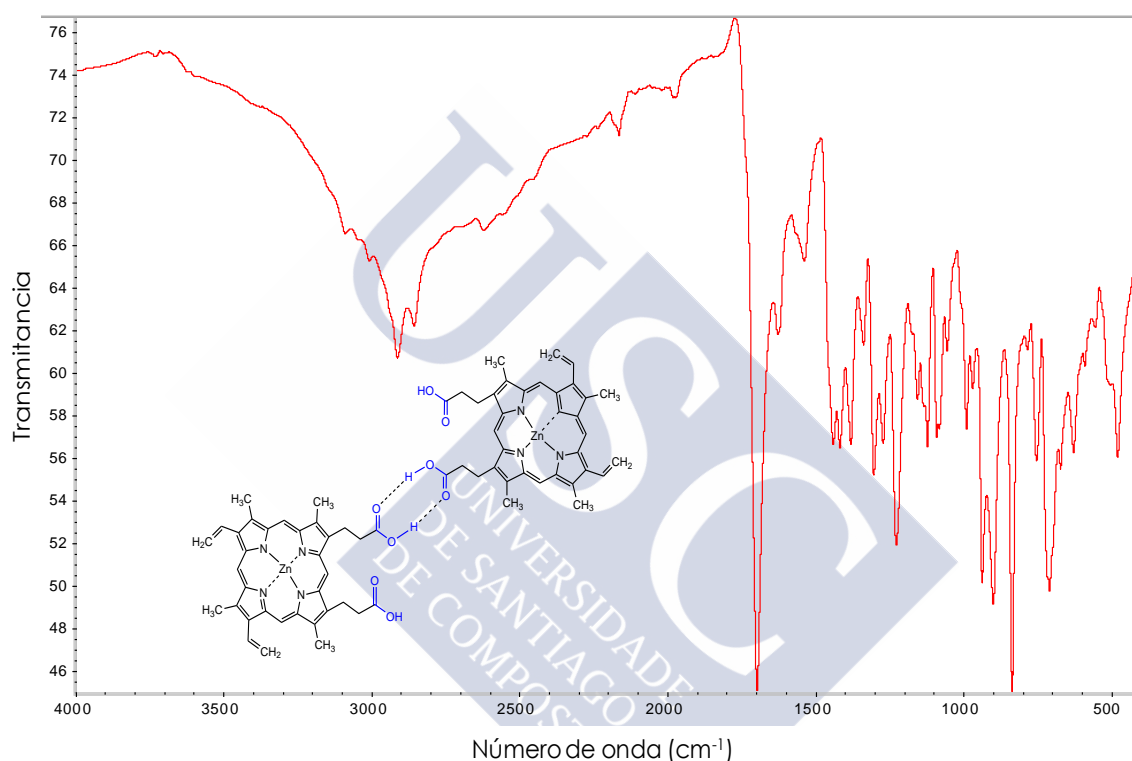


Figura 3.8. Espectro FTIR de la protoporfirina de Zinc

En la Figura 3.9 se observan los siguientes cambios: un incremento significativo de la transmitancia a 3450 cm^{-1} que puede ser asignado a los grupos hidroxilo que se forman durante la polimerización. Este aumento va acompañado de un descenso de la intensidad a 915 cm^{-1} , señal asignada a los grupos epoxi. La banda intensa que teníamos en la ZPP pura a 1698 cm^{-1} , que se corresponde con los ácidos carboxílicos, disminuye a la vez que aumenta una nueva banda a 1730 cm^{-1} asociada a la formación de los grupos éster. Por último, la eterificación queda evidenciada por la observación del aumento de intensidad de la banda de vibración para éteres alifáticos (C-O-C) que aparece a 1100 cm^{-1} .

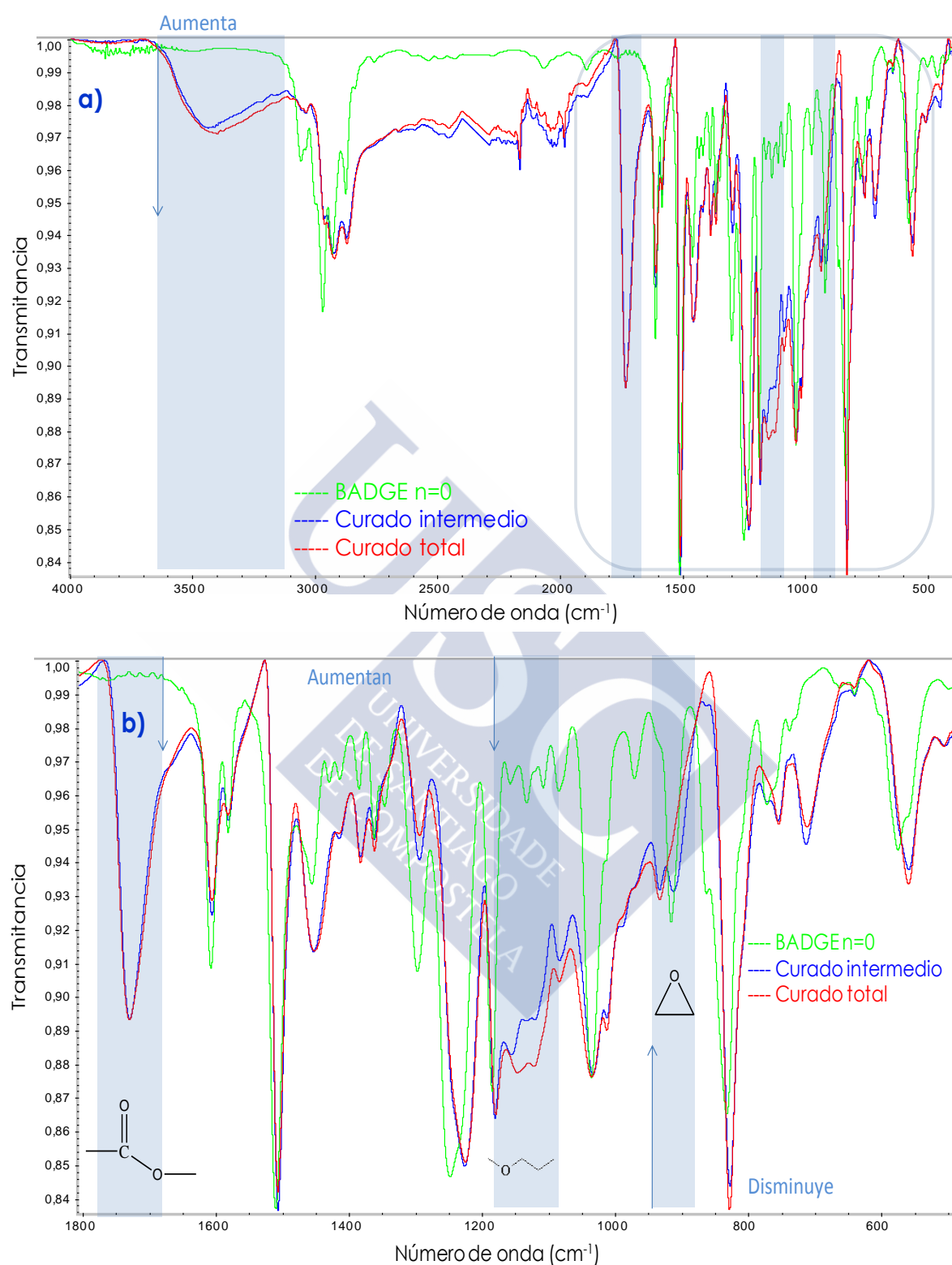


Figura 3.9: a) Espectros FT-IR del (BADGE, $n=0$) y del sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/ZPP curado en la proporción 2:1 (mol/mol); b) Ampliación de los espectros de la imagen superior en el intervalo 1800-500 cm^{-1} .

3.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC

Para el estudio de la cinética de curado del presente sistema se han escogido los métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa y Coats-Refern. Como ya han sido explicados en detalle, sólo se comentarán los resultados obtenidos.

En la Figura 3.10 se muestran los termogramas para las muestras curadas dinámicamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Todas las muestras contenían un peso aproximado de 7 mg. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la señal de la exoterma se desplaza a temperaturas mayores y se hace más estrecha y profunda,

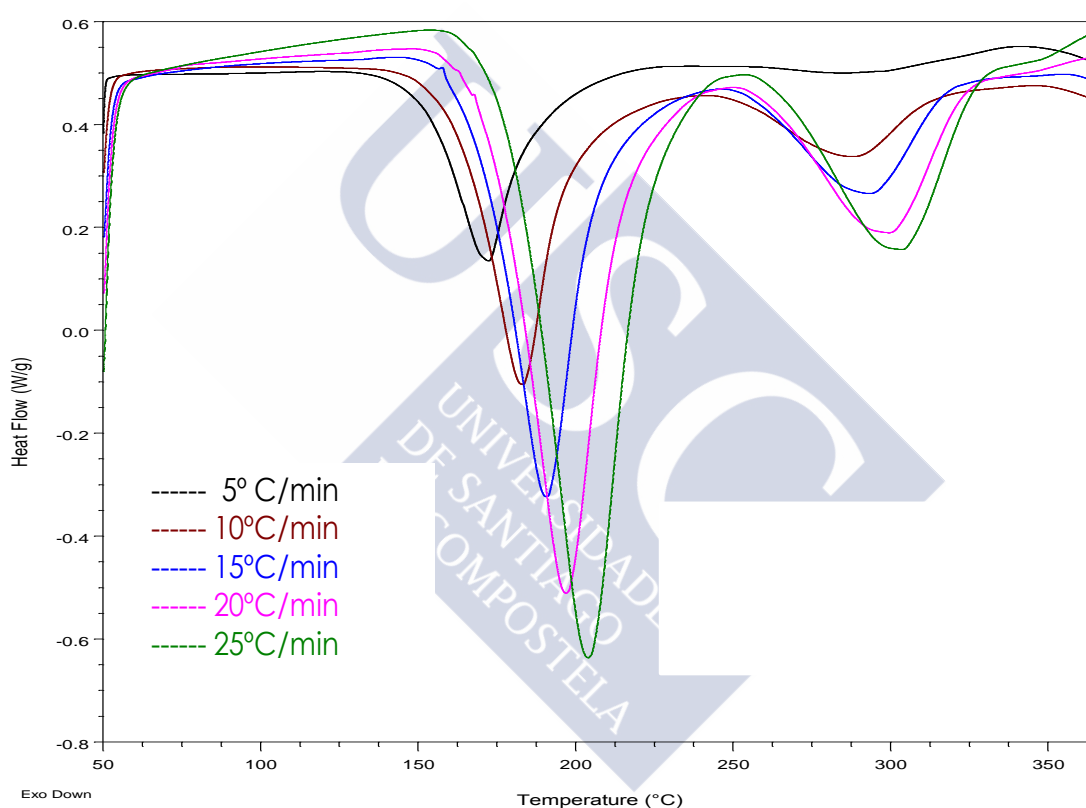


Figura 3.10. Termogramas DSC dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

Método de Kissinger

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $(10^3/T)$ (Figura 3.11) se puede determinar la energía de activación del proceso de curado, siendo el valor obtenido para la primera señal de **84.1±6.4 kJ/mol** con una regresión de 0.9828,

mientras que para la segunda señal se obtuvo una energía de activación de 167.6 ± 9.3 kJ/mol con una regresión de 0.9909.

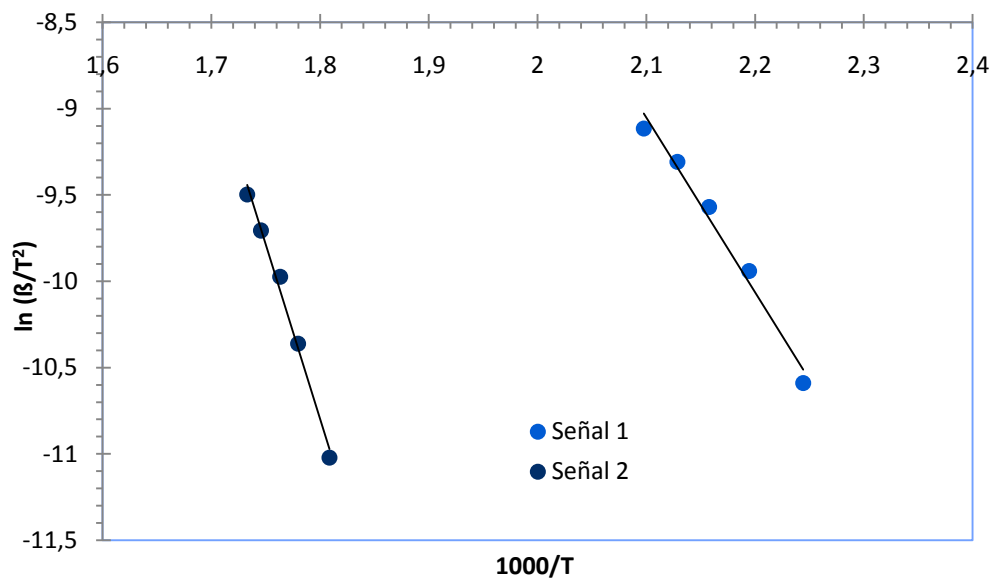


Figura 3.11. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger

Método de Flynn-Wall-Ozawa [5-6]

En la Figura 3.12 se muestran los ajustes a la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa a las distintas conversiones para el primer pico calorimétrico.

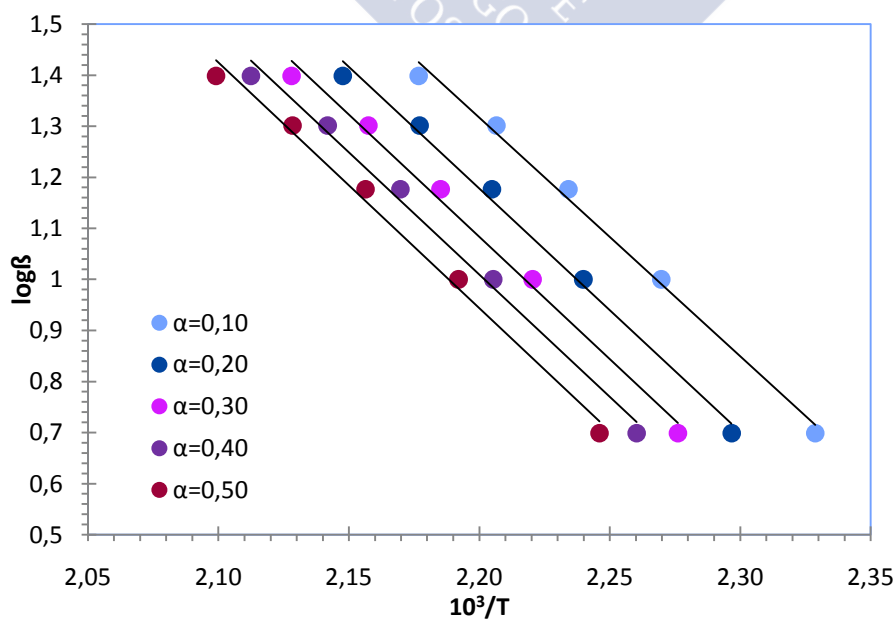


Figura 3.12. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la primera señal

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la primera señal.

α	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
0.10	85.1 ± 3.7	0.9945
0.20	86.6 ± 4.0	0.9935
0.30	87.1 ± 4.2	0.9929
0.40	87.1 ± 4.4	0.9924
0.50	87.5 ± 4.6	0.9918

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 10% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media que resulta de la tabla anterior es **86.7 ± 4.6 kJ/mol**. En la Figura 3.12 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [8-9].

En la Figura 3.13 se muestran los ajustes a la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa de a las distintas conversiones para el segundo pico calorimétrico.

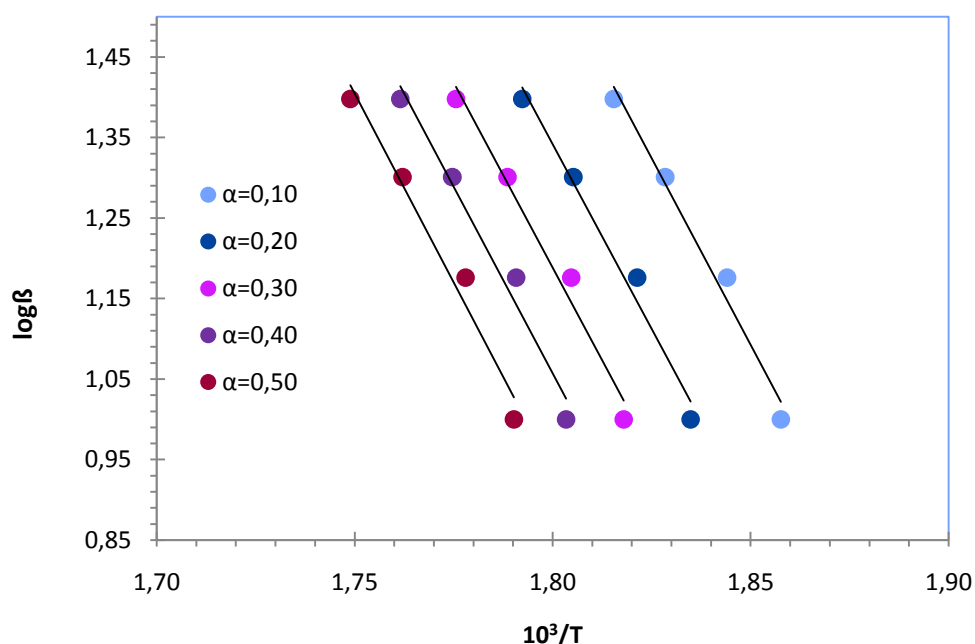


Figura 3.13. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la segunda señal.

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 3.3). En la figura anterior se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [8-9]

Tabla 3.3. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la segunda señal.

	Ea(kJ/mol)	R²
0.10	169±16	0.9822
0.20	167±16	0.9814
0.30	167±17	0.9797
0.40	169±19	0.9760
0.50	171±20	0.9738

La tabla anterior muestra que el valor obtenido para la energía de activación método de Flynn-Wall-Ozawa es independiente del porcentaje de conversión que se considere. El valor de la energía de activación media obtenida a partir de los indicados es **168±20 kJ/mol**.

Método de Coats-Redfern [10]

Utilizando la ecuación 2.3 podemos obtener los resultados que se presentan en las Tablas 3.4. (a-e) muestran los valores de la energía de activación y el coeficiente de correlación para cada uno de los mecanismos estudiados para la señal 1 y las Tablas 3.5. (a-d) para la señal 2.

Señal 1:

Tabla 3.4.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

	E_a (kJ/mol)	R²
A2	87.6 ±0.8	0.9997
A3	56.0 ±0.5	0.9997
A4	40.2 ±0.4	0.9997
R1	155.5 ±5.4	0.9964
R2	168.6 ±3.6	0.9986
R3	173.2 ±3.0	0.9991
D1	318 ±11	0.9965
D2	335.2 ±8.6	0.9980
D3	353.6 ±5.9	0.9992
D4	341.3 ±7.7	0.9985
F1	182.6 ±1.6	0.9998
F2	213.2 ±3.3	0.9993
F3	247.4 ±9.2	0.9958

Tabla 3.4.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	93.4 \pm 1.0	0.9997
A3	59.8 \pm 0.6	0.9996
A4	43.0 \pm 0.5	0.9996
R1	165.6 \pm 6.0	0.9961
R2	179.5 \pm 4.1	0.9985
R3	184.3 \pm 3.4	0.9990
D1	339 \pm 12	0.9963
D2	356.5 \pm 9.5	0.9979
D3	376.1 \pm 6.7	0.9990
D4	363.0 \pm 8.6	0.9983
F1	194.3 \pm 1.9	0.9997
F2	226.9 \pm 3.3	0.9994
F3	263.2 \pm 9.5	0.9961

Tabla 3.4.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	93.0 \pm 1.4	0.9993
A3	59.5 \pm 1.0	0.9992
A4	42.7 \pm 0.7	0.9991
R1	164.9 \pm 6.7	0.9950
R2	178.8 \pm 4.9	0.9977
R3	183.6 \pm 4.2	0.9984
D1	337 \pm 13	0.9953
D2	355 \pm 11	0.9971
D3	374.8 \pm 8.5	0.9985
D4	362 \pm 10	0.9976
F1	193.6 \pm 2.9	0.9994
F2	226.2 \pm 2.4	0.9997
F3	262.5 \pm 8.4	0.9969

Tabla 3.4.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	92.5 \pm 1.5	0.9992
A3	59.1 \pm 1.0	0.9991
A4	42.4 \pm 0.8	0.9990
R1	164.1 \pm 6.8	0.9948
R2	177.9 \pm 5.0	0.9976
R3	182.7 \pm 4.4	0.9983
D1	336 \pm 14	0.9951
D2	354 \pm 11	0.9969
D3	373.1 \pm 8.7	0.9984
D4	360 \pm 11	0.9974

F1	192.6 ±3.0	0.9993
F2	225.1 ±2.2	0.9997
F3	261.3 ±8.1	0.9971

Tabla 3.4.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	92.9 ±1.6	0.9991
A3	59.4 ±1.1	0.9990
A4	42.6 ±0.8	0.9989
R1	164.9 ±7.0	0.9946
R2	178.8 ±5.2	0.9974
R3	183.7 ±4.6	0.9981
D1	338 ±14	0.9948
D2	356 ±12	0.9967
D3	375.1 ±9.2	0.9982
D4	362 ±11	0.9973
F1	193.7 ±3.2	0.9992
F2	226.3 ±2.1	0.9997
F3	262.7 ±8.0	0.9972

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**84.1±6.4kJ/mol**) y Flynn-Wall-Ozawa (**86.7±4.2kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 5°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger. El mecanismo A2 es uno de los modelos de nucleación y crecimiento.

Señal 2:

Tabla 3.5.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	106.8 ±5.1	0.9932
A3	68.2 ±3.4	0.9925
A4	48.8 ±2.6	0.9918
R1	189 ±14	0.9845
R2	205 ±12	0.9897
R3	211 ±12	0.9912
D1	387 ±27	0.9853
D2	409 ±25	0.9886
D3	431 ±23	0.9916
D4	416 ±25	0.9897
F1	223 ±10	0.9938

F2	260.8 ±5.7	0.9986
F3	303.4 ±2.4	0.9998

Tabla 3.5.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	109.3 ±4.7	0.9946
A3	69.8 ±3.1	0.9941
A4	50.1 ±2.3	0.9935
R1	194 ±13	0.9866
R2	210 ±11	0.9914
R3	216 ±11	0.9927
D1	396 ±26	0.9872
D2	418 ±24	0.9903
D3	441 ±21	0.9931
D4	426 ±23	0.9913
F1	227.8 ±9.3	0.9950
F2	266.6 ±4.5	0.9991
F3	310.0 ±2.8	0.9998

Tabla 3.5.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=20$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	108.7 ±4.2	0.9955
A3	69.4 ±2.8	0.9950
A4	49.7 ±2.1	0.9945
R1	193 ±12	0.9880
R2	209 ±11	0.9925
R3	214.9 ±9.8	0.9938
D1	395 ±25	0.9886
D2	416 ±22	0.9914
D3	439 ±20	0.9940
D4	424 ±21	0.9924
F1	226.7 ±8.4	0.9959
F2	265.3 ±3.6	0.9994
F3	308.4 ±3.5	0.9996

Tabla 3.5.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=25$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	108,1 ±4,4	0,9952
A3	69,0 ±2,9	0,9947
A4	49,4 ±2,2	0,9941
R1	192 ±13	0,9875
R2	208 ±11	0,9921

R3	214 ±10	0,9934
D1	393 ±25	0,9881
D2	414 ±23	0,9910
D3	437 ±20	0,9937
D4	422 ±22	0,9920
F1	225,6 ±8,7	0,9956
F2	264,1 ±4,0	0,9993
F3	307,0 ±3,4	0,9996

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**167.6±9.3kJ/mol**) y Flynn-Wall-Ozawa (**168±18 kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo R1. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 10°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo R1 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger. El mecanismo R1/F0 es uno de los modelos de orden de reacción. Los modelos basados en el orden de reacción son los modelos más sencillos, ya que son similares a los utilizados en las cinéticas homogéneas en disolución. En estos modelos, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración, a una cantidad o a la fracción restante de reactivo(s) elevado a una potencia determinada (entera o fraccionaria), que es el orden de reacción. Los modelos basados en el orden de reacción derivan de la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (3.1)$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción, k es la constante de velocidad, y n el orden de reacción. R1 es modelos de reacción de orden cero, por tanto si $n=0$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k$$

Después de separar las variables e integrar, la ecuación (3.1) se convierte en

$$\alpha = kt$$

Si en vez de basarnos en su mecanismo nos basamos en la forma de sus curvas isotérmicas o no isotérmicas, R1 entraría dentro de la clasificación de modelo lineal, ya que la velocidad permanece constante.

4. Clorofilina

La clorofila es el pigmento de color verde presente en plantas y algas y es el elemento básico para la transformación de la energía del sol en el proceso de la fotosíntesis. La clorofilina es un compuesto que se obtiene de la clorofila. En contraste con la clorofila, la clorofilina es soluble en agua y tiene las mismas propiedades que

ella. La clorofila y la clorofilina se pueden encontrar como colorantes naturales, tanto en seco como en líquido.

Para obtener la clorofilina es necesario saponificar con ésteres la clorofila a y b y separar los restos de fitol y abrir el anillo ciclopentano. Como la clorofilina pura es débil en la coloración y sensible a la luz (decoloración) se substituye el magnesio complejamente fijado (representa aprox. un 2,7% de la clorofila natural) parcial o completamente por cobre para obtener clorofilina intensamente colorada en gamas desde el verde claro hasta el verde oscuro y resistente a la luz (Figura 4.1). La clorofilina es fácilmente soluble en agua, alcohol, glicerina y alcoholes simples, pero difícilmente o insoluble en éter, cetonas y ésteres. El pH de la solución de la clorofilina del 1% (clorofilina - sodio) es del 9.5.



Figura 4.1. Clorofilina. Gamas desde el verde claro hasta el verde oscuro y resistente a la luz.

La clorofilina se somete a una floculación añadiendo ácidos minerales y orgánicos dejándolo en forma de agujas verdes. El mismo resultado se obtiene con sales de plomo, hierro, cobre, mercurio, zinc, plata y calcio entre otros. Igual que la clorofila se supone que la clorofilina tiene efectos beneficiosos sobre la formación de sangre y tejidos. Las opiniones difieren en cuanto al efecto desodorante. La clorofilina se emplea también como colorante en la industria de la alimentación, cosmética, farmacéutica, textil y en la fabricación de velas. En la Figura 4.2. se puede ver la estructura de la clorofilina.

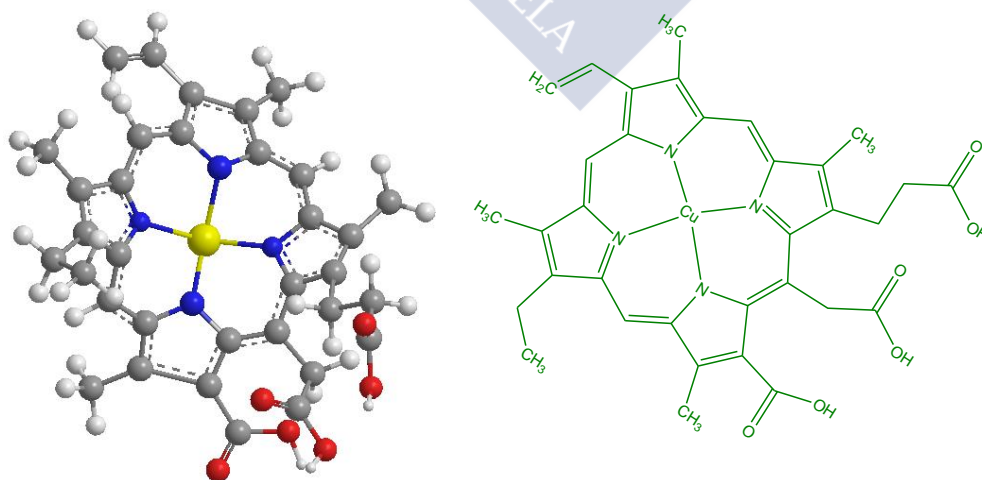


Figura 4.2 Estructura de la clorofilina

4.1. Materiales y preparación de la muestra

El sistema termoestable utilizado está formado por la misma resina epoxi que hemos venido utilizando en los sistemas hasta aquí resumidos. Como endurecedor se ha utilizado la clorofilina cuyo peso molecular es de 658.18 g/mol. Para obtener la clorofilina se partió de la sal sódica de la clorofilina de cobre de Sigma Aldrich (Figura 4.3). En un matraz erlenmeyer de 500 mL se disolvieron 0.7 g de la sal en agua MiliQ, a continuación se le añadió ácido clorhídrico al 37% gota a gota y con agitación, controlando el pH hasta que precipitó el producto. Se filtró y se lavó con agua hasta pH 7. Por último se secó en la estufa de vacío. Rendimiento: 91%.

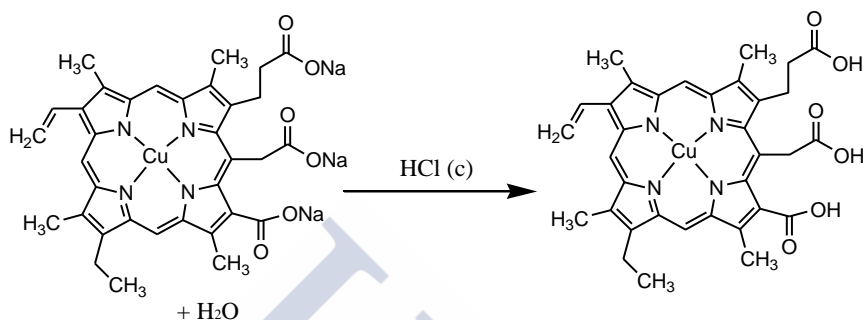


Figura 4.3 Obtención de la Clorofilina a partir de la sal sódica

Para caracterizar estructuralmente el producto obtenido se hicieron experimentos de RMN y FTIR. En la Figura 4.4 se muestra el espectro de RMN de ^1H de la clorofilina, donde se puede apreciar que los protones ácidos salen a 11.53 ppm y tiene la forma de un singlete (integra por tres). Las señales por debajo de 3 ppm son debidas al disolvente utilizado: entre 2.14 y 1.88 ppm se corresponden con la acetona y la señal a 2.86 ppm al agua. Las señales entre 3.27 y 2.93 son debidas al resto de los protones de la molécula. La relación entre las áreas de los protones de los ácidos y del resto de la molécula es de 3 a 29 que se correspondería con las integrales de los ácidos protonados que aparecen en la Figura 4.4. Como la molécula tiene 3 protones ácidos, suponemos que está completamente protonada.

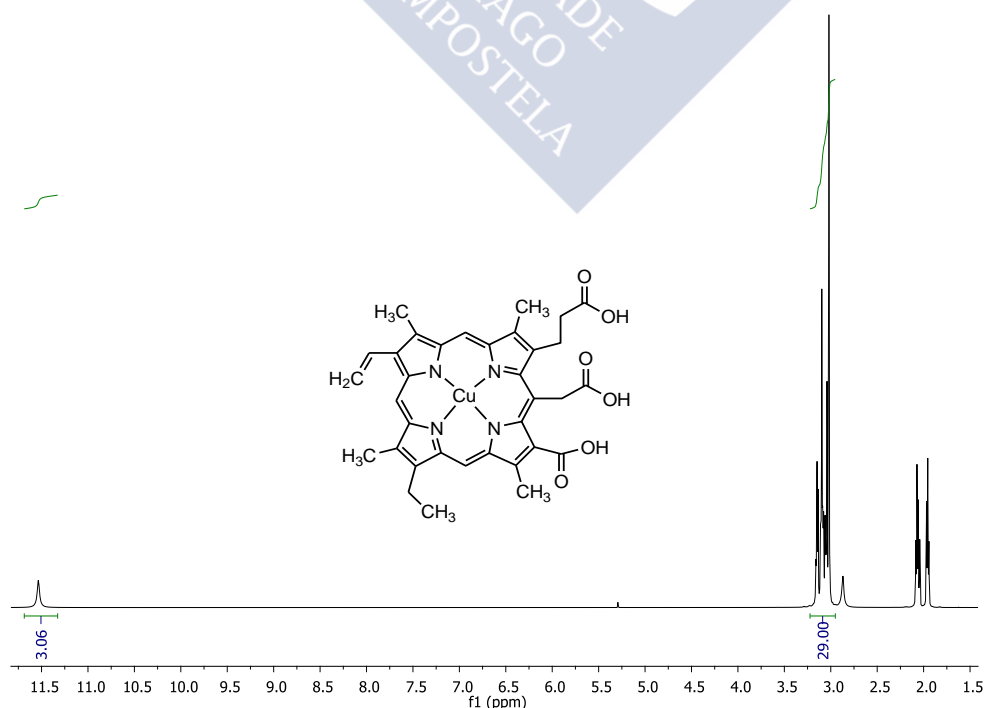


Figura 4.4. Espectro de RMN de ^1H de la clorofilina registrado en acetona deuterada a 298 K

En la Figura 4.5 se puede ver el espectro FTIR de la clorofilina. Además de las señales típicas para el anillo porfirínico, se pueden ver también las bandas características de los ácidos carboxílicos [4] comentadas ya con anterioridad en el capítulo 2 apartado 4. La banda vibracional asociada al carbonilo aparece a 1702 cm^{-1} . Si comparamos este espectro con el del producto de partida (la sal de la clorofila con sodio y cobre, Figura 4.6), podemos ver como la banda ancha, extendida de 3300 a 2500 cm^{-1} , centrada en 3200 cm^{-1} y con hombros hacia 2700 - 2500 cm^{-1} , ha aumentado considerablemente. Dicha banda está asociada a la vibración de los OH, con lo que podemos afirmar que los grupos ácidos están protonados.

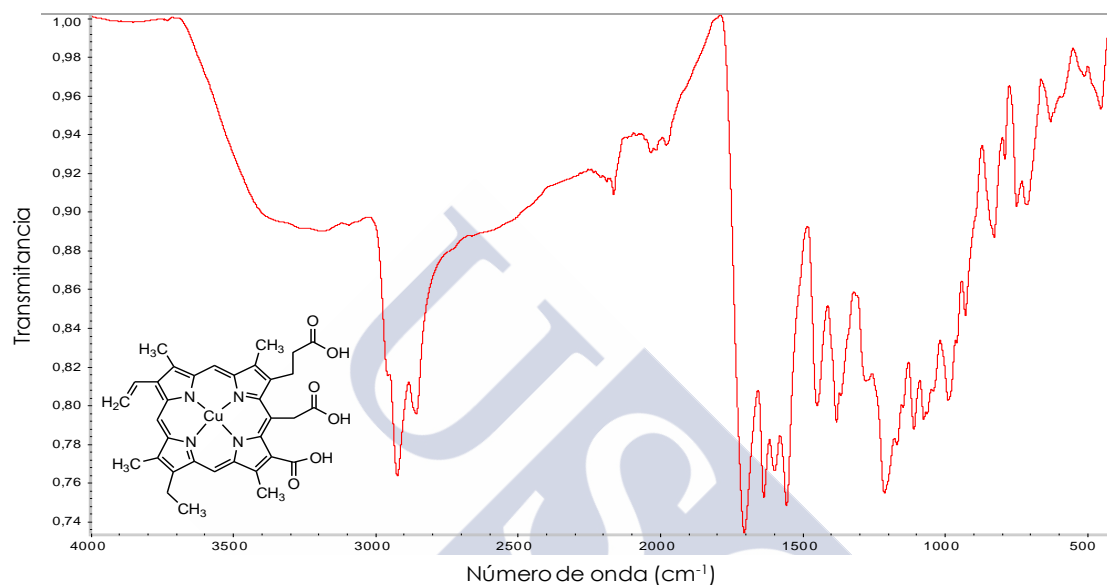


Figura 4.5 Espectro FTIR de la clorofilina.

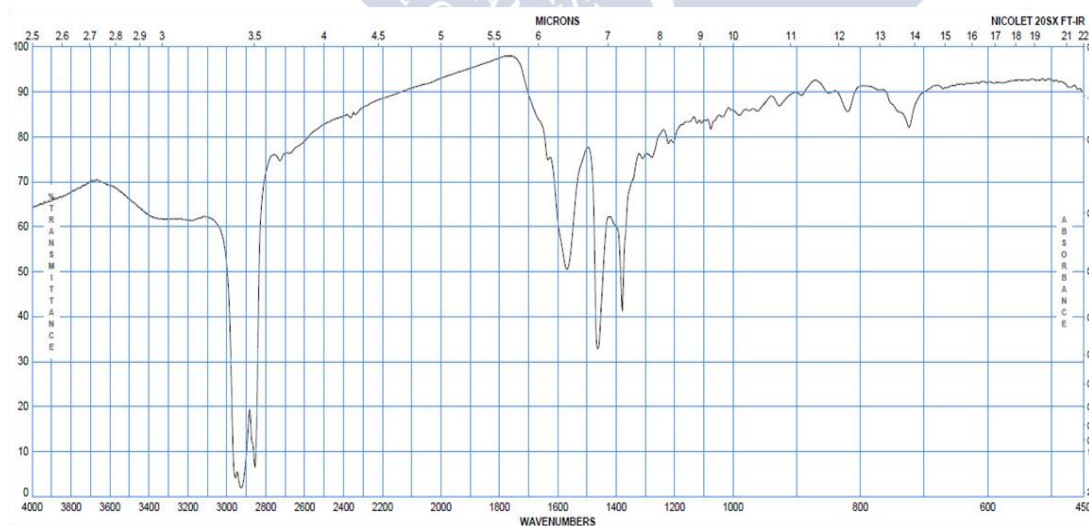


Figura 4.6 Espectro FTIR de la sal sódica de la clorofilina (Sigma-Aldrich).

Para el sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/clorofilina se ha utilizado una relación molar 3:1. Estos compuestos fueron cuidadosa y homogéneamente mezclados a temperatura ambiente. Una muestra de esta mezcla (entre 8 y 10 mg) fue introducida en capsulas de aluminio para el análisis por DSC. La relación óptima de (BADGE, $n=0$)

/clorofilina se determinó mediante la ejecución de experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/agente entrecruzante por el método dinámico. En la Figura 4.7. se puede ver el aspecto del material obtenido después de un curado total.



Figura 4.7 Sistema (BADGE, $n=0$)/ clorofilina curado dinámicamente hasta 380°C

4.2. Interpretación de las curvas calorimétricas

En la Figura 4.8 se muestra un experimento dinámico del polímero (BADGE, $n=0$)/Clorofilina donde aparecen dos señales exotérmicas. La primera señal a la temperatura de 164°C con una entalpía de -53.3 J g⁻¹ y la otra a 306°C con una entalpía de -141.6 J g⁻¹. La primera señal se corresponde a la reacción de esterificación mientras que la segunda se debe a la eterificación.

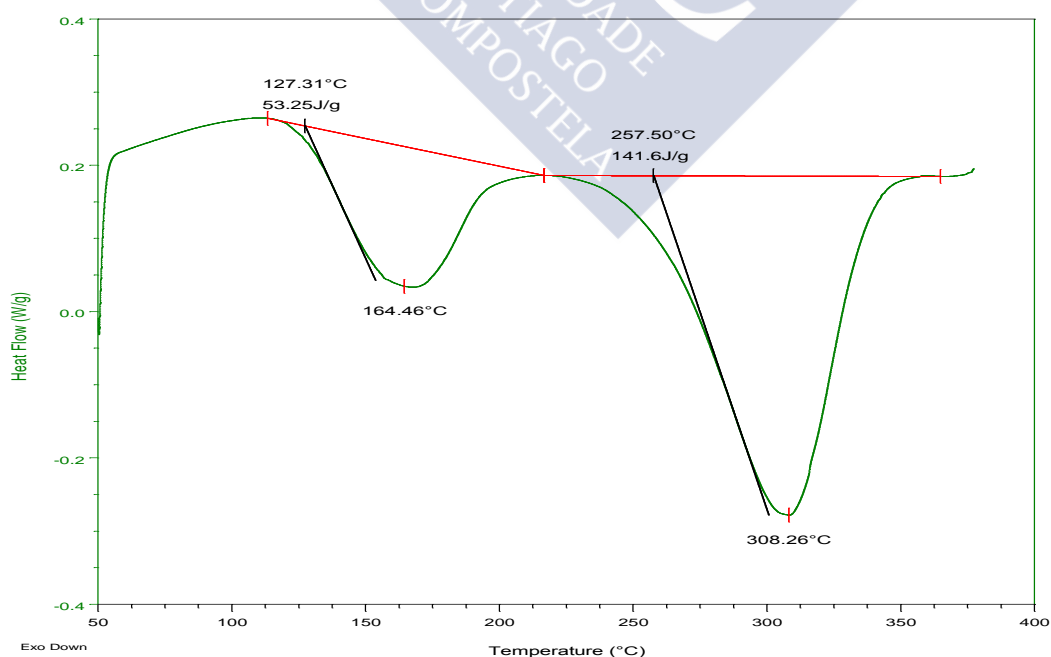


Figura 4.8. Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$)/Clorofilina en proporción 3:1 molar a una velocidad de calentamiento de 10 °C /min.

La Tabla 4.1 muestra algunos de los resultados obtenidos para la entalpía de reacción a diferentes proporciones. Como se puede observar el máximo cambio de entalpía para la señal 1 $\Delta H_{r, \text{máx}} = -54.2 \pm 1.1 \text{ J g}^{-1}$, corresponde a una relación 3:1, a partir de este valor las entalpías de reacción disminuyen apreciablemente al ir aumentando la proporción de epoxi en la mezcla.

Tabla 4.1. Experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi / agente de curado por el método dinámico

(BADGE, n=0)/Clorofilina	$\Delta H_r \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	
	Señal 1	Señal 2
1:1	29.5	15.6
2:1	33.5	82.9
2:3	43.9	37.3
3:1	54 \pm 1	116 \pm 23
4:1	47.9	133.2
6:1	40.7	-

A temperaturas más altas, cuando hay un exceso de epoxi y una vez consumido el ácido, ocurre la reacción de eterificación, que se corresponde con la señal 2 de la Tabla 4.1. Los valores de entalpía para esta señal aumentan a medida que aumenta la cantidad de resina epoxi en la mezcla. Lo que confirma que esa segunda señal es debida a la reacción de eterificación. La proporción estequiométrica tampoco es la más adecuada para este sistema, ya que como se puede ver en la tabla anterior, se obtiene una entalpía de reacción todavía más baja. Esto puede ser debido a los impedimentos estéricos generados por los tres grupos funcionales de la porfina. En la Figura 4.9 se pueden ver los ensayos dinámicos para el sistema epoxídico (BADGE, n=0)/clorofilina a diferentes proporciones. El valor de T_g que se obtuvo para la proporción de 2:1 es de 120°C.

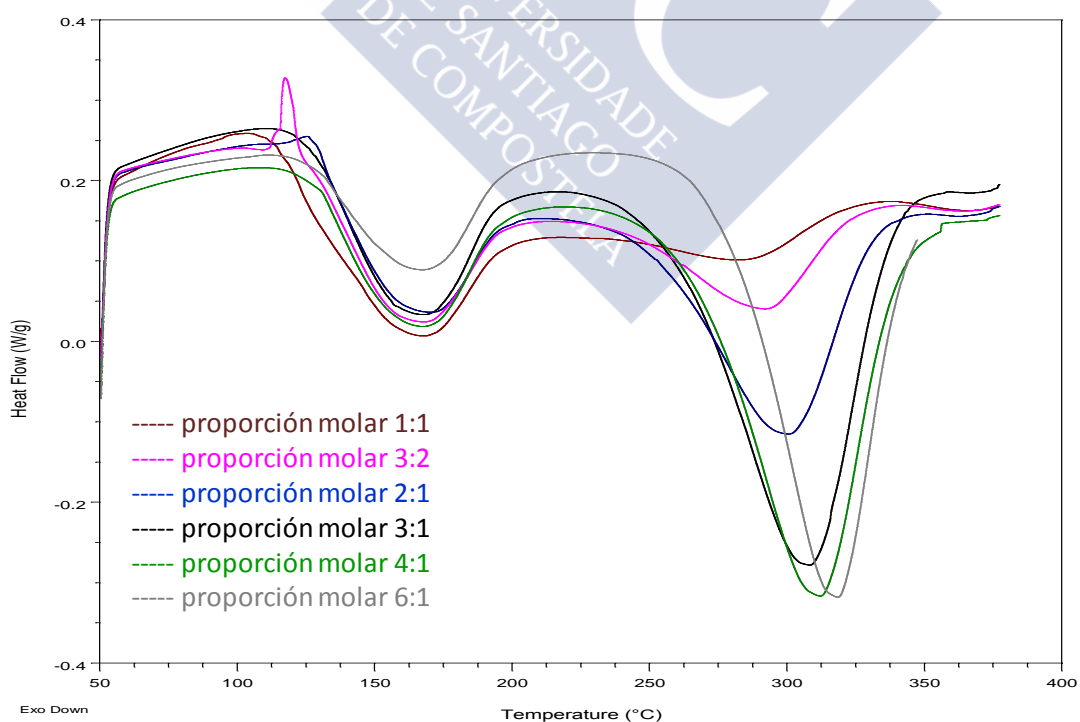


Figura 4.9 Ensayos dinámicos para el sistema epoxídico (BADGE, n=0)/PPIX a diferentes proporciones molares n:1 (n=1, 2, 3, 4 y 6) y estequiométrica

En las imágenes TEM que muestra la Figura 4.10 puede verse como tanto para un curado a 160°C como a 310°C el material obtenido es uniforme y está totalmente curado.

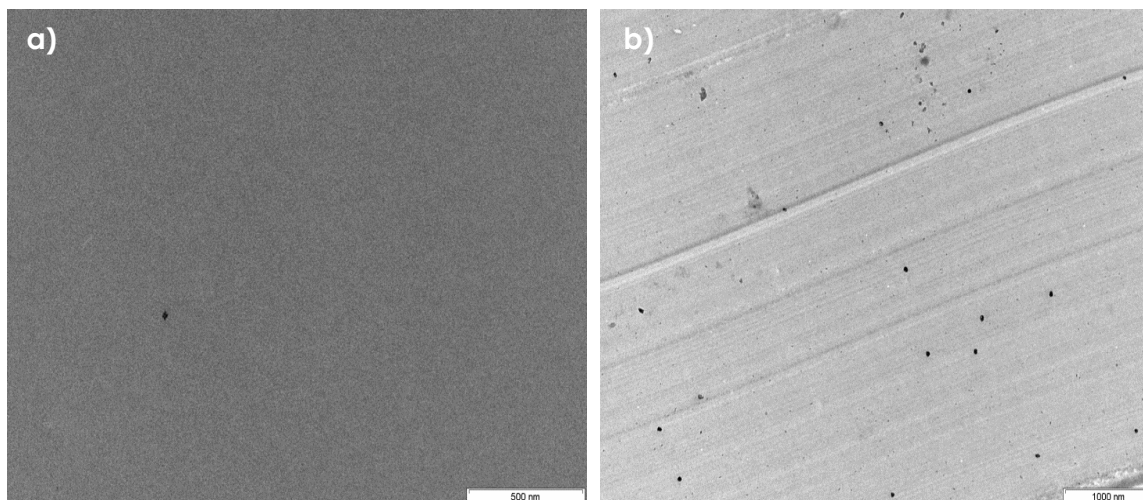


Figura 4.10 Imágenes TEM del sistema BADGE $n=0$ /PPIX a) curado a 160°C y b) curado a 310°C

4.3. Caracterización de las curvas TG

El termograma TGA de la clorofilina en la Figura 4.11 muestra 3 etapas de descomposición características. La primera etapa está en el rango de temperaturas de 50-106°C con un porcentaje de pérdida de peso del 2%. Esta etapa de descomposición podría estar relacionada con la volatilización de pequeñas moléculas, y/o la evaporación de agua residual absorbida [15]. Sun [16] indicó que la primera pérdida de masa es debida a la deshidratación de la clorofilina y también Seoudi et al. [17] demostraron que la primera etapa de degradación en el análisis de TGA podría ser debida a la pérdida de humedad. La segunda etapa en el rango de temperaturas de 223°C a 392°C se corresponde con un porcentaje de pérdida de peso del 20%. Esta etapa podría ser atribuida a la eliminación del ión Cu^{2+} de la estructura [18]. La última etapa en la termodegradación de la clorofilina requiere un rango amplio de temperaturas para completar la degradación de la estructura de la porfirina (392-592°C). El porcentaje de pérdida de peso correspondiente a esta etapa es del 27%. El porcentaje total de pérdida de peso para la clorofilina cuando se alcanza la temperatura de 900°C es del 56%. La resina epoxi se descompone a una temperatura de 336°C. Mientras que el sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/clorofilina exhibe una notable estabilidad térmica hasta 414°C. A dicha temperatura se pierde el 37% de la masa del material. A 900°C queda un residuo del 33%.

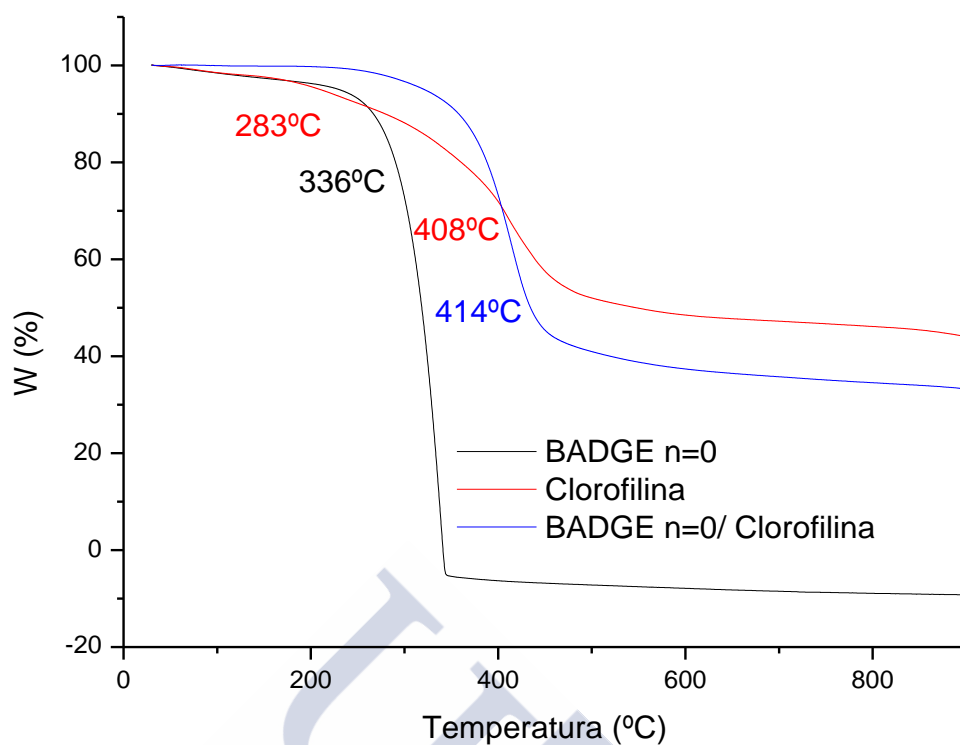


Figura 4.11. Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico BADGE, $n=0$ /Clorofilina y de los productos de partida a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de N_2 .

La Figura 4.12 muestra que ninguna de las señales obtenidas por calorimetría se corresponden a un proceso de descomposición, hecho que comparte con los sistemas anteriores.

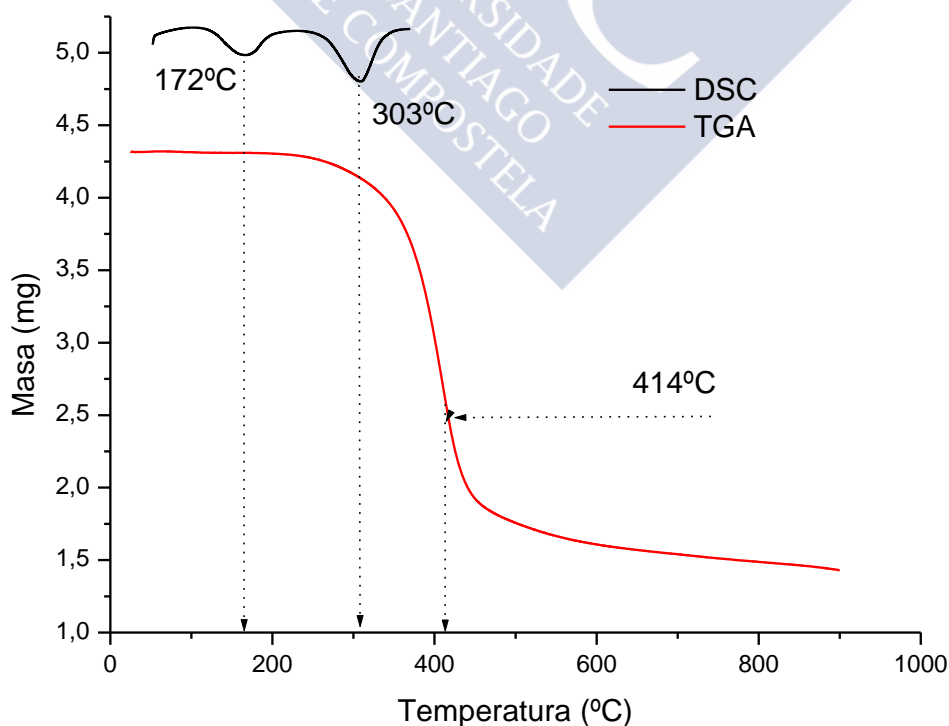


Figura 4.12 Curvas experimentales de TGA y DSC para el sistema (BADGE, $n=0$)/clorofilina.

4.4. Espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 4.13 a) se pueden ver los espectros FT-IR del (BADGE, $n=0$) (línea azul) y del sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/clorofilina curado en la proporción 3:1 (mol/mol) hasta la temperatura de 240°C (línea roja) que se ha considerado como curado intermedio y hasta 350°C (línea verde) donde el material estaría totalmente curado. En este figura se puede observar un incremento significativo de la transmitancia a 3450 cm^{-1} que puede ser asignado a los grupos hidroxilo que se forman durante la polimerización. Este aumento va acompañado de un descenso de la intensidad a 915 cm^{-1} , señal asignada a los grupos epoxi. La banda intensa que teníamos en la clorofilina pura a 1702 cm^{-1} que se corresponde con los ácidos carboxílicos disminuye, a la vez que aumenta una nueva banda en 1729 cm^{-1} asociada a la formación de los grupos éster. Por último, la eterificación queda evidenciada por la observación del aumento de intensidad de la banda de vibración para éteres alifáticos (C-O-C) en 1100 cm^{-1} (gráfica 4.13 b)). Esto quiere decir que existe una mayor reacción de eterificación a temperaturas elevadas alrededor de 300°C, que se corresponde en calorimetría con la segunda señal que aparece en los termogramas. La banda asociada a los grupos éster aumenta ligeramente desde el curado intermedio hasta el curado total.

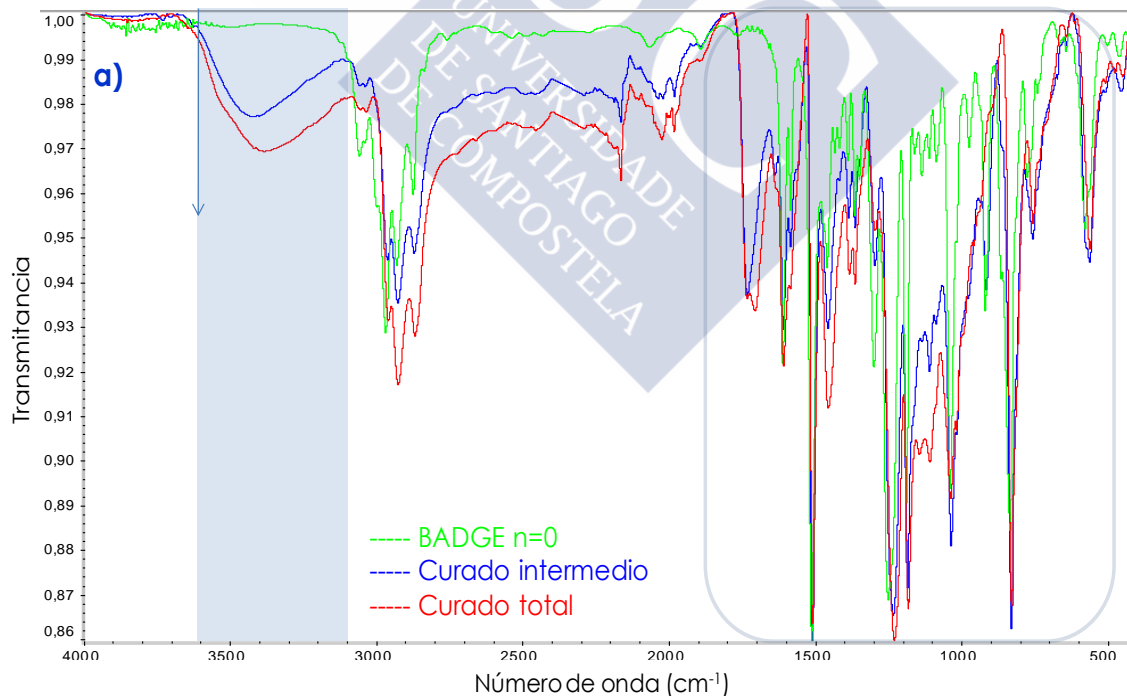


Figura 4.13: a) Espectros FT-IR del BADGE $n=0$ y del sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/clorofilina curado en la proporción 3:1 (mol/mol)

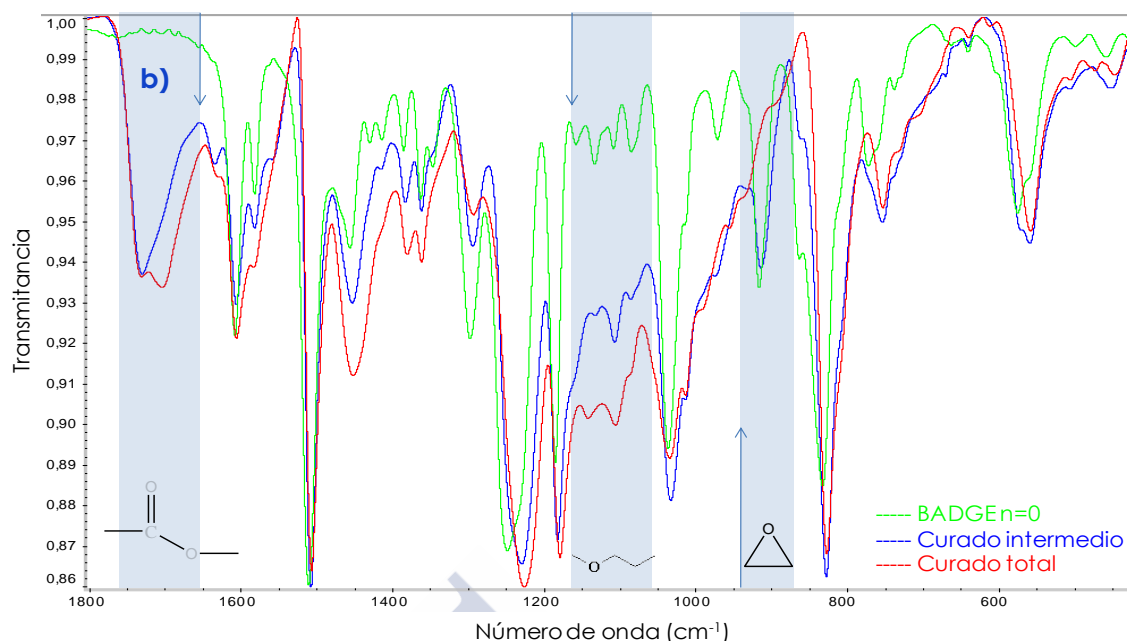


Figura 4.13: b) Ampliación de los espectros de la imagen superior en el intervalo 1800-450 cm^{-1}

4.5. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC

Este apartado está dedicado al cálculo de la cinética de curado del sistema (BADGE, $n=0$)/clorofilina. Para tal fin se han escogido los métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa y Coats-Redfern. Como ya han sido explicados en detalle, solo se comentarán los resultados obtenidos.

En la Figura 4.14 se muestran los termogramas para las muestras curadas dinámicamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Todas las muestras contenían un peso aproximado de 7 mg. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la señal de la exoterma se desplaza a temperaturas mayores y se hace más estrecha y profunda,

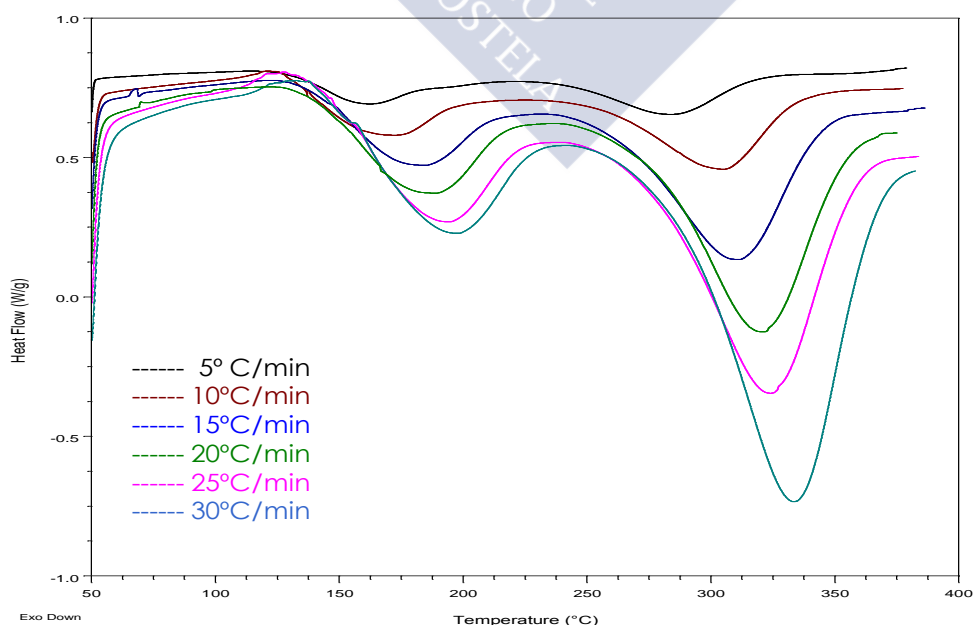


Figura 4.14. Termogramas DSC dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

Método de Kissinger

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $10^3/T$ (Figura 4.15) se puede determinar la energía de activación del proceso de curado, siendo el valor obtenido para la primera señal de 73.1 ± 3.1 kJ/mol con una regresión de 0.9908, mientras que para la segunda señal se obtuvo una energía de activación de 95.9 ± 5.5 kJ/mol con una regresión de 0.9871.

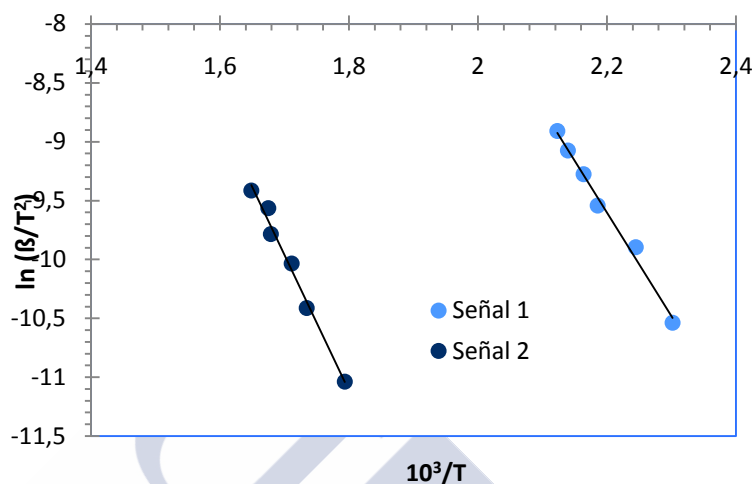


Figura 4.15. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger

Método de Flynn-Wall-Ozawa [5-6]

En la Figura 4.16 se muestran los ajustes a la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa de a las distintas conversiones para el primer pico calorimétrico. En la figura se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [8-9].

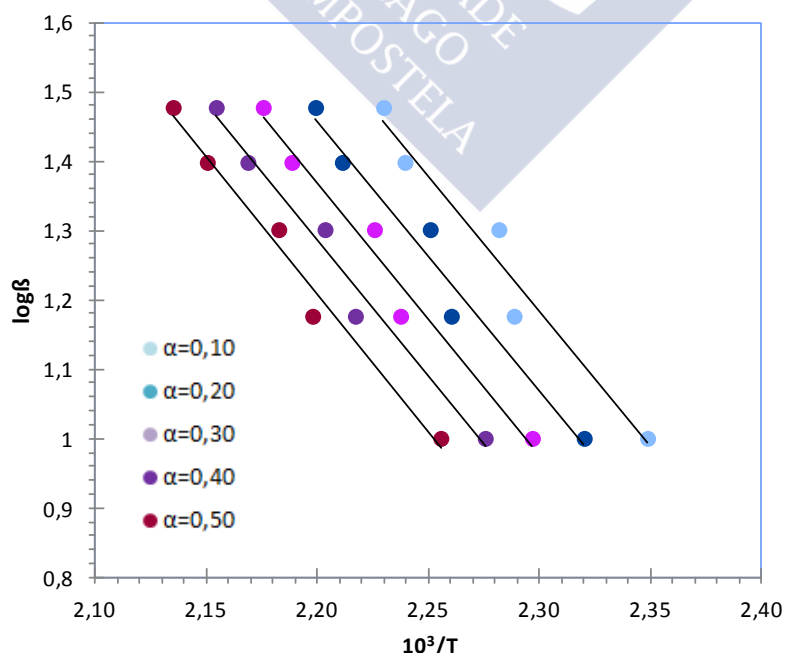


Figura 4.16. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la primera señal

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la primera señal.

α	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	71.0±8.4	0.9596
0.20	70.6±7.4	0.9683
0.30	70.9±6.7	0.9739
0.40	71.4±6.1	0.9787
0.50	72.2±5.6	0.9822

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 50% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **71.2±6.8 kJ/mol**.

En la Figura 4.17 se muestran los ajustes a la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa de a las distintas conversiones para el segundo pico calorimétrico.

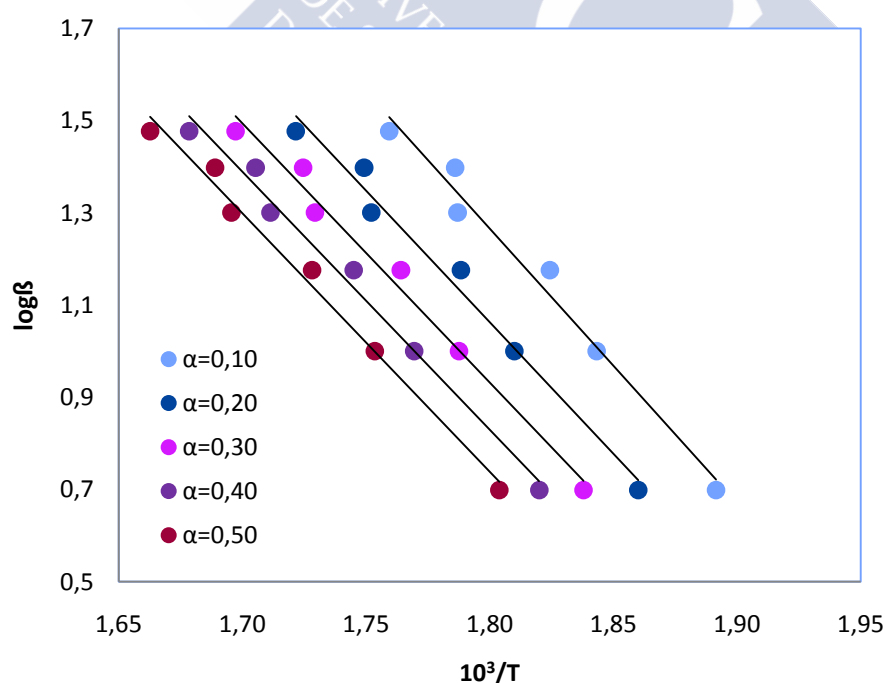


Figura 4.17. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la primera señal

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para la segunda señal.

	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	108.3±7.9	0.9789
0.20	103.8±6.8	0.9829
0.30	102.3±6.1	0.9860
0.40	101.7±5.6	0.9879
0.50	101.9±5.3	0.9895

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 40% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **103.6±6.3 kJ/mol**. En la Figura 4.15 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [8-9].

Método de Coats-Redfern [10]

Utilizando la ecuación 2.3 podemos obtener los resultados que se presentan en las Tablas 4.4.(a-e) muestran los valores de la energía de activación y el coeficiente de correlación para cada uno de los mecanismos estudiados para la señal 1 y las Tablas 4.5. (a-f) para la señal 2.

Señal 1:

Tabla 4.4.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	76,2 5,7	0,9837
A3	48,4 3,8	0,9820
A4	34,5 2,8	0,9801
R1	135 13	0,9720
R2	147 12	0,9792
R3	151 12	0,9814
D1	278 27	0,9734
D2	293 25	0,9779
D3	309 24	0,9823
D4	298 25	0,9795
F1	160 11	0,9852
F2	187,3 8,6	0,9936
F3	218,3 5,5	0,9981

Tabla 4.4.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	78.3 \pm 5.4	0.9857
A3	49.7 \pm 3.6	0.9842
A4	35.4 \pm 2.7	0.9825
R1	139 \pm 13	0.9745
R2	151 \pm 12	0.9814
R3	155 \pm 12	0.9834
D1	286 \pm 26	0.9758
D2	301 \pm 25	0.9801
D3	318 \pm 23	0.9842
D4	307 \pm 24	0.9816
F1	164 \pm 11	0.9870
F2	192.5 \pm 8.0	0.9948
F3	224.2 \pm 4.7	0.9987

Tabla 4.4.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	71.0 \pm 4.9	0.9857
A3	44.8 \pm 3.3	0.9841
A4	31.8 \pm 2.5	0.9821
R1	127 \pm 12	0.9746
R2	138 \pm 11	0.9816
R3	141 \pm 11	0.9836
D1	261 \pm 24	0.9761
D2	275 \pm 22	0.9804
D3	290 \pm 21	0.9844
D4	280 \pm 22	0.9818
F1	149.4 \pm 9.8	0.9872
F2	175.3 \pm 7.2	0.9949
F3	204.4 \pm 4.3	0.9987

Tabla 4.4.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	79.7 \pm 5.1	0.9880
A3	50.6 \pm 3.4	0.9867
A4	36.1 \pm 2.6	0.9852
R1	142 \pm 12	0.9774
R2	154 \pm 11	0.9839
R3	158 \pm 11	0.9858
D1	291 \pm 25	0.9786

D2	307 ±24	0.9826
D3	324 ±22	0.9864
D4	313 ±23	0.9840
F1	167 ±10	0.9891
F2	195.9 ±7.2	0.9960
F3	228.2 ±3.9	0.9991

Tabla 4.4.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	74.6 ±4.6	0.9887
A3	47.2 ±3.1	0.9874
A4	33.5 ±2.3	0.9859
R1	133 ±11	0.9784
R2	145 ±10	0.9848
R3	149 ±10	0.9866
D1	274 ±23	0.9796
D2	288 ±22	0.9836
D3	305 ±20	0.9873
D4	294 ±21	0.9849
F1	157 ±9.2	0.9898
F2	184 ±6.3	0.9965
F3	214 ±3.0	0.9994

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**73.1±3.1kJ/mol**) y Flynn-Wall-Ozawa (**71.2±6.8kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 30°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger. El mecanismo A2 es uno de los modelos de nucleación y crecimiento.

Señal 2:

Tabla 4.5.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	80.4 ±2.5	0.9970
A3	50.6 ±1.7	0.9966
A4	35.7 ±1.3	0.9961
R1	144.1 ±8.1	0.9905
R2	156.5 ±6.7	0.9945
R3	160.9 ±6.2	0.9956
D1	297 ±16	0.9911

D2	313 ±15	0.9936
D3	331 ±12	0.9959
D4	319 ±14	0.9945
F1	169.8 ±5.0	0.9974
F2	198.9 ±1.4	0.9999
F3	231.5 ±4.2	0.9990

Tabla 4.5.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	78.1 ±1.8	0.9983
A3	49.0 ±1.2	0.9981
A4	34.4 ±0.9	0.9978
R1	140.5 ±6.9	0.9929
R2	152.5 ±5.4	0.9963
R3	156.7 ±4.8	0.9972
D1	290 ±14	0.9934
D2	306 ±12	0.9955
D3	323 ±9.6	0.9974
D4	311 ±11	0.9962
F1	165.4 ±3.6	0.9986
F2	193.8 ±0.9	0.9999
F3	225.5 ±5.7	0.9981

Tabla 4.5.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	72.0 ±1.4	0.9988
A3	44.9 ±1.0	0.9986
A4	31.3 ±0.7	0.9983
R1	130.2 ±5.9	0.9939
R2	141.4 ±4.5	0.9970
R3	145.3 ±3.9	0.9978
D1	270 ±12	0.9943
D2	284 ±10	0.9963
D3	300.0 ±7.8	0.9980
D4	289.4 ±9.3	0.9969
F1	153.4 ±2.8	0.9990
F2	179.8 ±1.4	0.9998
F3	209.2 ±6.1	0.9975

Tabla 4.5.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	76.2 \pm 1.1	0.9994
A3	47.6 \pm 0.8	0.9992
A4	33.3 \pm 0.6	0.9991
R1	137.4 \pm 5.6	0.9951
R2	149.2 \pm 4.0	0.9979
R3	153.3 \pm 3.4	0.9985
D1	284.4 \pm 11	0.9955
D2	299.6 \pm 9.1	0.9972
D3	316.2 \pm 6.8	0.9986
D4	305.2 \pm 8.3	0.9978
F1	161.9 \pm 2.2	0.9995
F2	189.6 \pm 2.2	0.9996
F3	220.5 \pm 7.3	0.9967

Tabla 4.5.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	70.9 \pm 1.1	0.9993
A3	44.1 \pm 0.7	0.9991
A4	30.7 \pm 0.6	0.9990
R1	128.5 \pm 5.2	0.9950
R2	139.6 \pm 3.8	0.9978
R3	143.4 \pm 3.2	0.9985
D1	267 \pm 10	0.9954
D2	280.8 \pm 8.6	0.9972
D3	296.4 \pm 6.4	0.9986
D4	286.0 \pm 7.9	0.9977
F1	151.4 \pm 2.1	0.9994
F2	177.5 \pm 2.2	0.9995
F3	206.5 \pm 7.0	0.9966

Tabla 4.5.f. Método de Coats-Redfern para $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	71.1 \pm 0.5	0.9999
A3	44.2 \pm 0.3	0.9998
A4	30.7 \pm 0.3	0.9998
R1	129.0 \pm 4.2	0.9969
R2	140.1 \pm 2.6	0.9990
R3	144.0 \pm 2.0	0.9994
D1	267.8 \pm 8.3	0.9971
D2	282.1 \pm 6.3	0.9985

D3	297.7 ±4.0	0.9995
D4	287.3 ±5.6	0.9989
F1	152.0 ±0.9	0.9999
F2	178.0 ±3.5	0.9988
F3	207.1 ±8.6	0.9948

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger ($95.9 \pm 5.5 \text{ kJ/mol}$) y Flynn-Wall-Ozawa ($103.6 \pm 6.3 \text{ kJ/mol}$) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 5°C/min , ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger. El mecanismo A2 es uno de los modelos de nucleación y crecimiento.

5. Meso-Tetra (4-carboxifenil) porfirina (TCPP)

Este apartado está dedicado al estudio del sistema (BADGE, $n=0$)/TCPP. Como se puede ver en la Figura 5.1 la TCPP es una porfirina que tiene como sustituyentes cuatro grupos ácido benzoico en las posiciones meso.

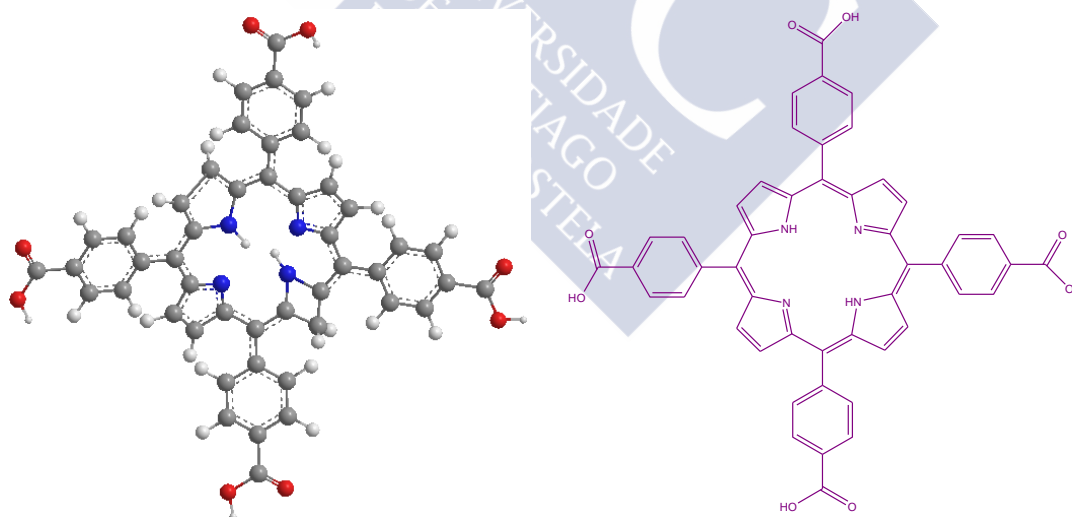


Figura 5.1 Estructura de la TCPP

Es muy versátil en el diseño de estructuras tridimensionales basadas en el autoensamblaje de porfirinas. Estas estructuras han suscitado mucho interés debido a sus potenciales aplicaciones especialmente en el almacenamiento y separación de gas, catálisis, administración y detección de fármacos [19-24]. Ejemplos de las estructuras que puede llegar a formar este compuesto se muestran en las Figuras 5.2 y 5.3.

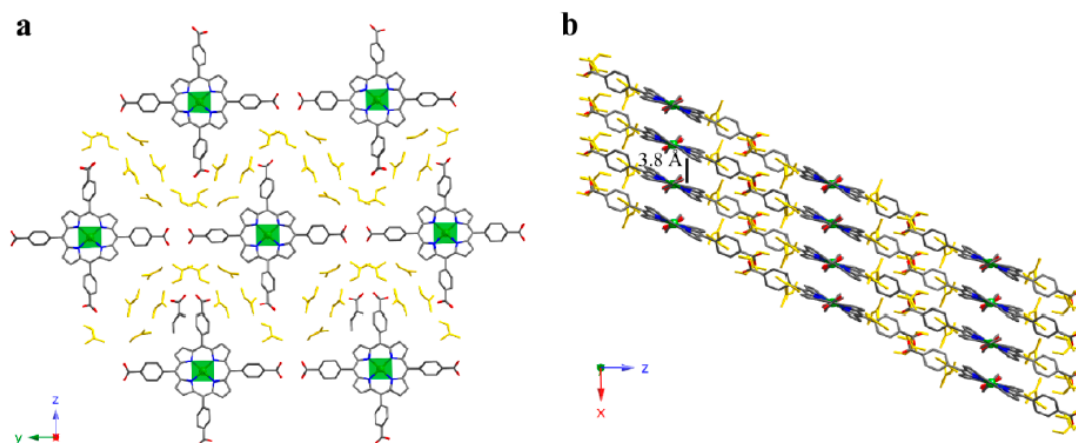


Figura 5.2. (a) Vista de los enlaces de hidrógeno en la capa 2D supramolecular y (b) empaquetamiento del CuTCPP. (Cu: verde, C: gris, N: azul marino, O: rojo, moléculas de DMF cristalizadas: amarillo). Los átomos de hidrogeno se han omitido para mayor claridad [25].

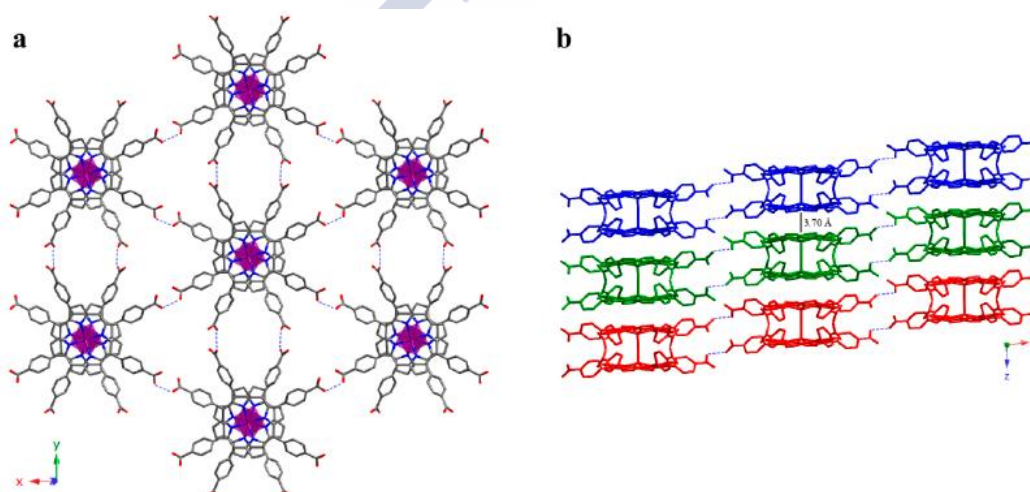


Figura 5.3. (a) Vista de los enlaces de hidrógeno en la capa 2D supramolecular para la FeTCPP y (b) apilamiento de las capas 2D para el mismo compuesto, donde se muestra cada capa en un color diferente. los enlaces de hidrogeno entre capas se muestran como líneas discontinuas [25].

5.1. Materiales y preparación de la muestra

El sistema termoes estable utilizado está formado por la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A, (BADGE, $n=0$) y como endurecedor la porfina TCPP (Sigma Aldrich) con un peso molecular de 790.77 g/mol. Estos productos comerciales han sido utilizados sin purificación adicional. La resina se guardó en un desecador preservado de la luz para evitar la oxidación y la carbonatación mientras que la TCPP se almacenó en la nevera a una temperatura entre 2-8°C.

Se ha utilizado una relación molar 4:1 de (BADGE, $n=0$)/TCPP. Estos compuestos fueron cuidadosa y homogéneamente mezclados a temperatura ambiente. Una muestra de esta mezcla (entre 8 y 10 mg) fue introducida en capsulas de aluminio para el análisis por DSC. La relación óptima de (BADGE, $n=0$)/TCPP se determinó mediante la ejecución de experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/agente entrecruzante por el método dinámico.

5.2. Interpretación de las curvas calorimétricas

El experimento dinámico del polímero (BADGE, $n=0$)/TCPP de la Figura 4.3 muestra una primera señal exotérmica a la temperatura de 242°C con una entalpía de -66.9 J g^{-1} y otra a 316.4°C con una entalpía de -118.1 J g^{-1} . La primera señal se corresponde a la reacción de esterificación mientras que la segunda se debe a la eterificación.

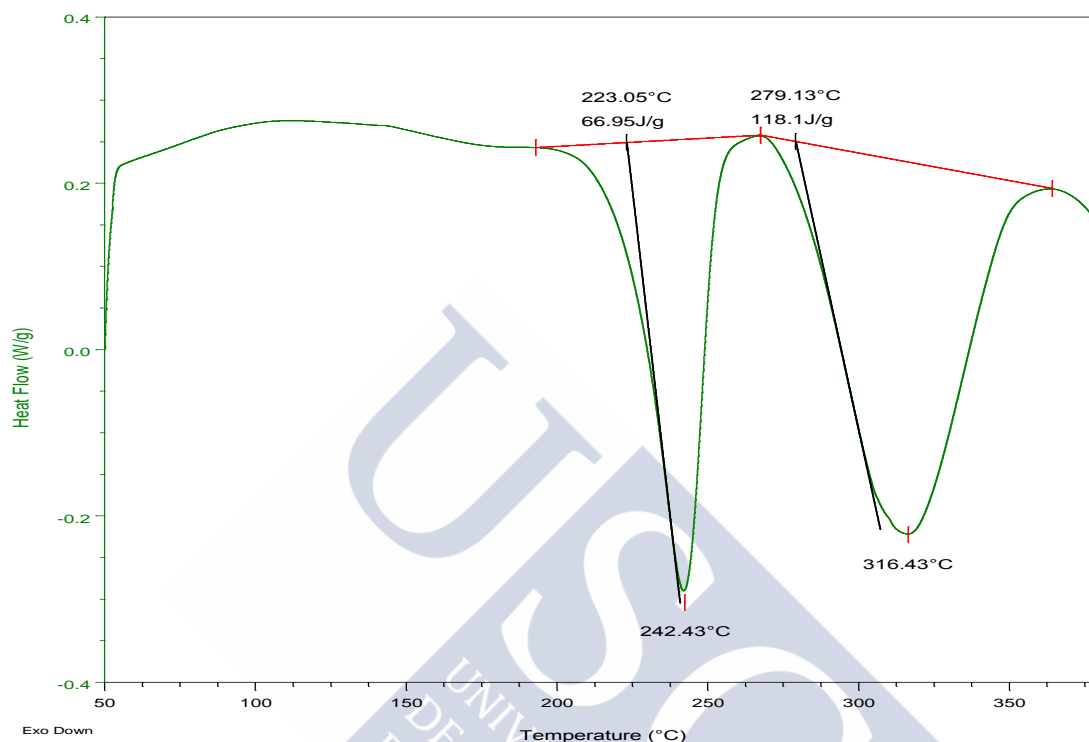


Figura 5.4 Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$)/TCPP en proporción 4:1 molar a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Tabla 5.1 muestra algunos de los resultados obtenidos para la entalpía de reacción a diferentes proporciones. Como se puede observar obtenemos el mismo cambio de entalpía para la señal 1 para dos proporciones (2:1 y 4:1), pero hemos optado por la proporción 4:1 para facilitar la mezcla con la resina epoxi. Además al realizar la determinación de la temperatura de transición vítrea para la proporción 2:1 se observaba al principio del termograma la aparición de un pico exotérmico de poca entidad que podría ser asociado a una entalpía residual pudiendo dificultar el proceso de curado (Figura 5.6). A partir de este valor las entalpías de reacción disminuyen apreciablemente al ir aumentando la proporción de epoxi en la mezcla.

Tabla 5.1. Experimentos de curado a diferentes proporciones de (BADGE, $n=0$)/TCPP por el método dinámico

(BADGE, $n=0$)/TCPP	$\Delta H_r (\text{J g}^{-1})$	
	Señal 1	Señal 2
2:1	-69.7	-34.6
4:1	-67.1 ± 2.5	-121.5 ± 3.7
8:1	-32.3	-

A temperaturas más altas, cuando hay un exceso de epoxi y una vez consumido el ácido, ocurre la reacción eterificación, que se corresponde con la señal 2 de la Figura 5.4. Los valores de entalpía para esta señal aumentan al aumentar la

cantidad de resina epoxi en exceso en la mezcla (Tabla 5.1). Estas tendencias también se pueden observar en la Figura 5.5. El valor de T_g que se obtuvo para la proporción de 4:1 fue de 117°C.

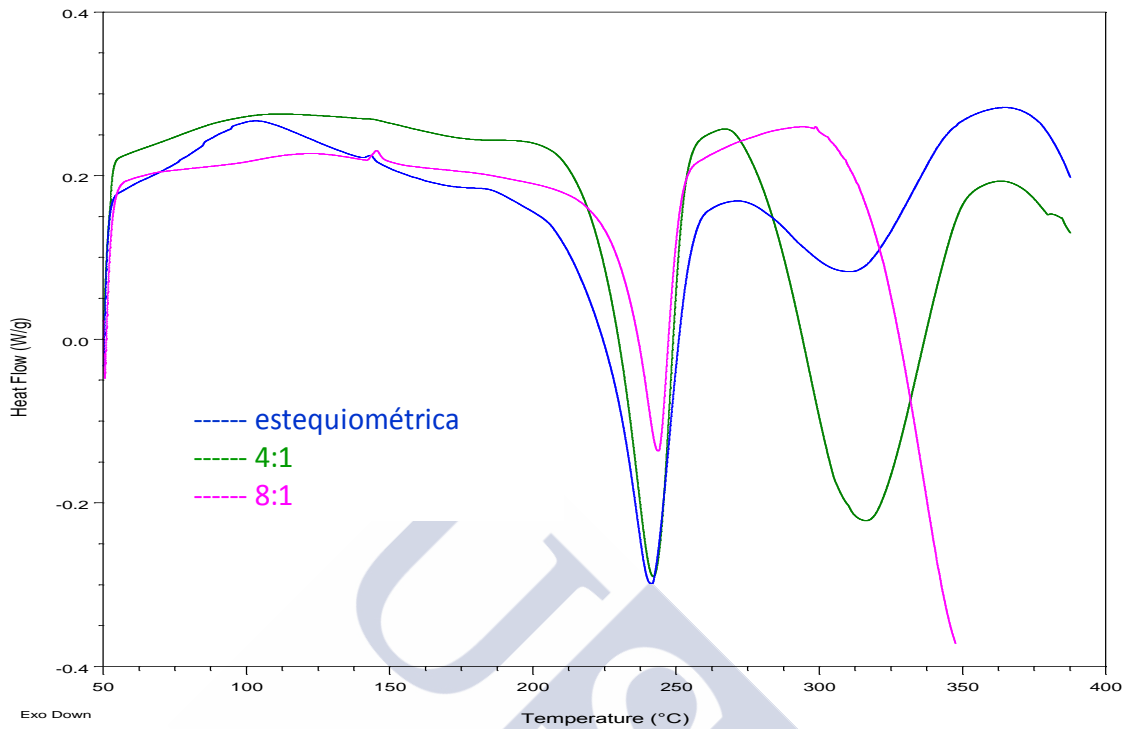


Figura 5.5 Ensayos dinámicos para el sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/TCPP a diferentes proporciones molares $n:1$ ($n=2, 4$ y 8)

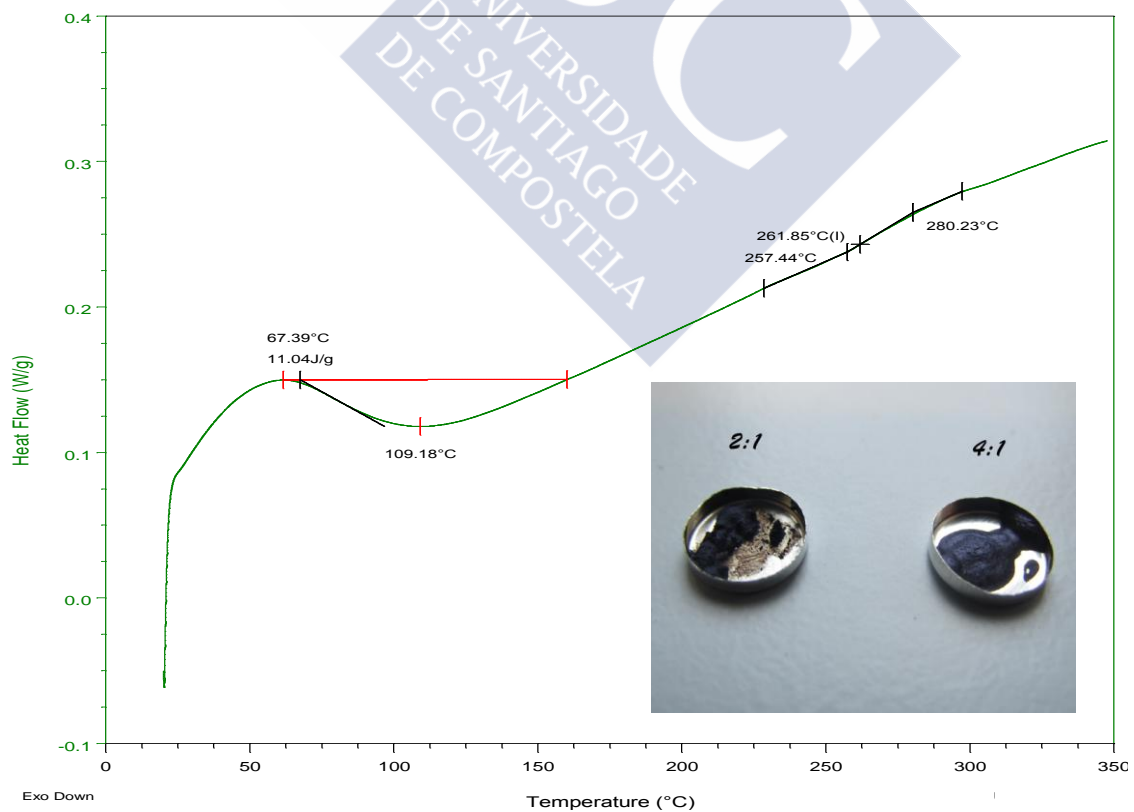


Figura 5.6 Ensayo dinámico a la proporción 2:1 para la determinación de la T_g

5.3. Caracterización de las curvas TG

El monómero de porfirina muestra tres etapas de pérdida de peso (Figura 5.7). La primera podría ser debida a la pérdida de humedad y las otras dos a las unidades de porfirina [25]. La TCPP parece tener una pérdida de masa mayor al 33% alrededor de 600 °C, mientras que el polímero muestra una pérdida de masa del 40% a la misma temperatura, sin embargo es térmicamente estable hasta los 400°C manteniendo un perfil de la curva TGA muy similar al del monómero de porfirina.

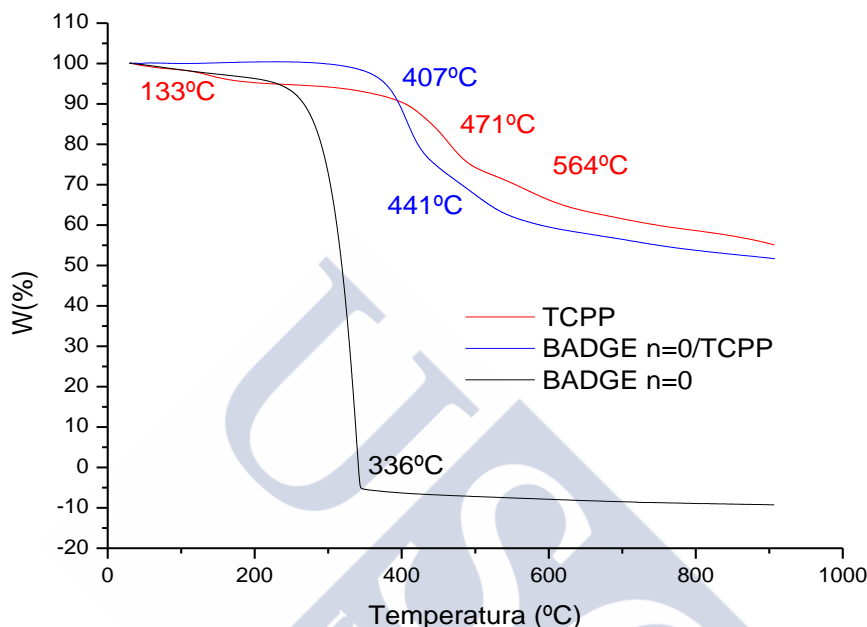


Figura 5.7. Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/TCPP y de los productos de partida a 10 °C/min en atmósfera de N_2 .

En la Figura 5.8 se puede observar que ninguna de las señales obtenidas por calorimetría se corresponden a un proceso de descomposición.

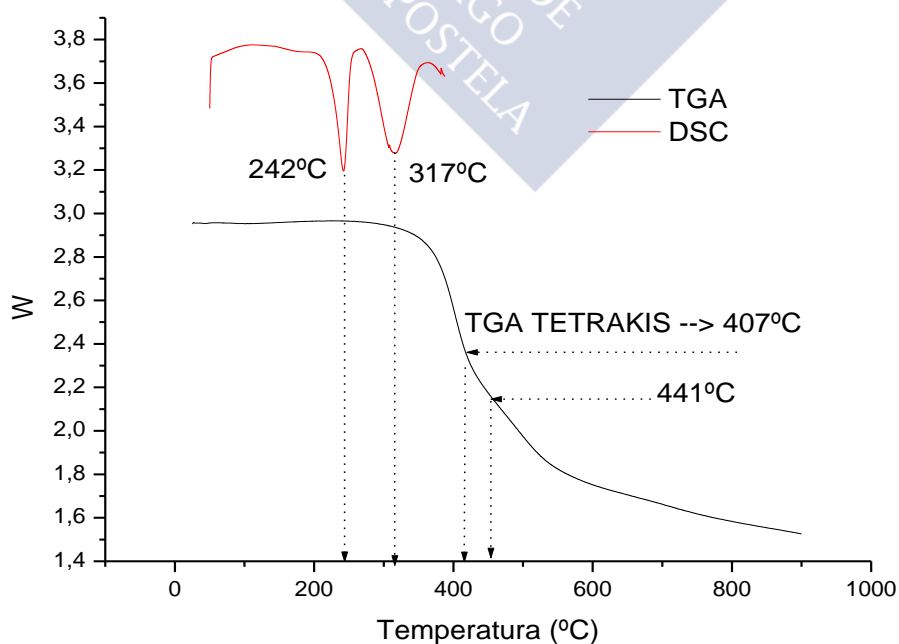


Figura 5.8. Curvas experimentales de TGA y DSC para el sistema (BADGE, $n=0$)/TCPP

5.4. Rayos X y TEM

Debido a la capacidad que tiene la TCPP para formar redes cristalinas decidimos realizar un estudio mediante la técnica de difracción de polvo cristalino. La información resultante podría ayudar a caracterizar el material y comprobar si hay cristales, o si existe alguna estructura ordenada dentro del mismo. La Figura 5.9 muestra el difractograma de la muestra curada hasta 230°C. En este caso, la calidad del difractograma fue tan pobre que, aun a pesar de “forzar” una búsqueda de los picos que se podrían intuir en el mismo, no fue posible encontrar coincidencia alguna con los patrones reportados. En la gráfica de la Figura 5.9 se observan los picos utilizados en dicha búsqueda.

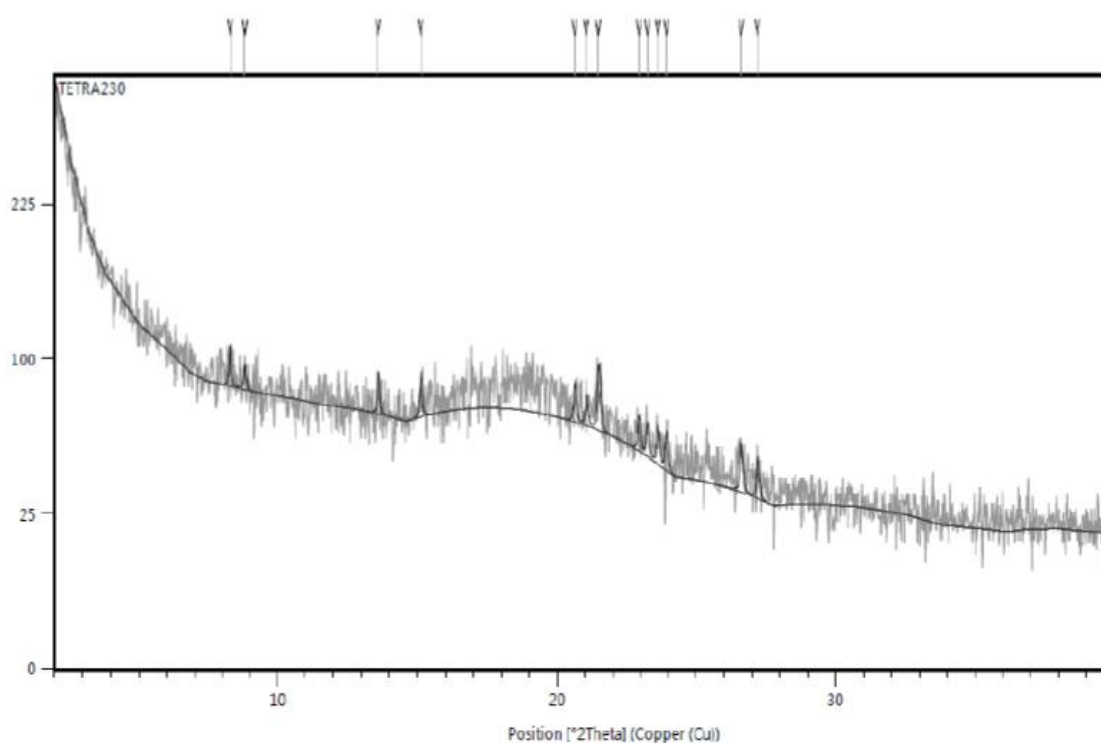


Figura 5.9. Difractograma obtenido de la muestra (BADGE, $n=0$)/TCPP curada hasta la temperatura de 250°C.

Para completar este estudio analizamos dos muestras de este sistema: una curada hasta 250°C y la otra hasta 380°C mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Como se puede observar en la Figura 5.10 ambas muestras revelan zonas de diferente densidad electrónica, por tanto zonas con un grado de entrecruzamiento distinto. No se observan cristales en ninguna de ellas aunque tal vez en la muestra curada completamente se aprecia una mayor homogeneidad entre las zonas y un cierto orden.

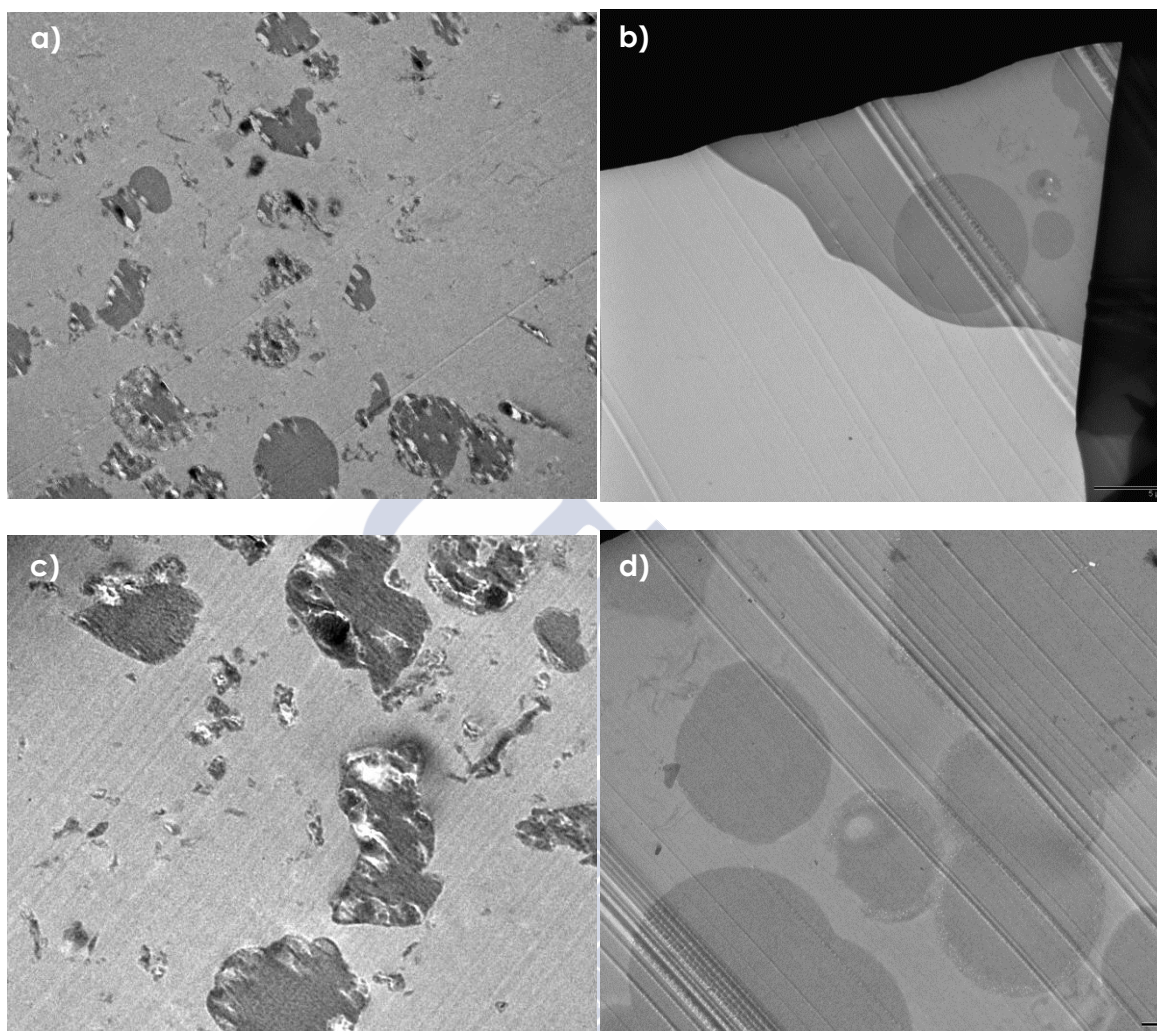


Figura 5.10. Comparación entre ambas muestras: imágenes TEM para la muestra "TCPP 250°C" **a)** a 5000 AUMENTOS y **c)** a 15000 AUMENTOS, imágenes TEM para la muestra "TCPP 380°C" **b)** a 5 μm y **d)** a 2 μm .

5.5. Espectroscopia de infrarrojo

La Figura 5.11 muestra el espectro FT-IR de la TCPP. Las bandas sobre 3414 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} y 1312 cm^{-1} se corresponden con los grupos de ácidos carboxílicos periféricos mientras que las bandas a 3030 cm^{-1} , $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ y 1380 cm^{-1} se corresponden a los enlaces (C-H), (C=C) Y (C-N) respectivamente [25]. La señal a 1683 cm^{-1} corresponde a la vibración del carbonilo.

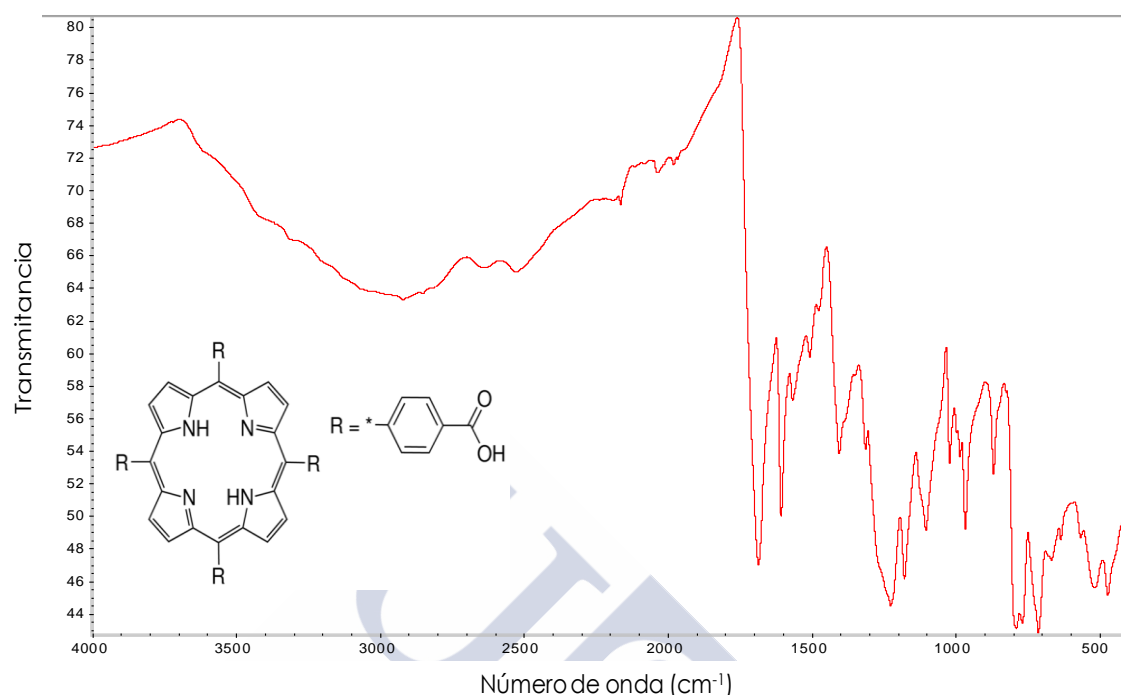


Figura 5.11. Espectro FTIR de la TCPP.

En la Figura 5.12 a) se pueden ver los espectros FT-IR del (BADGE, $n=0$) (línea verde) y del sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/TCPP curado en la proporción 4:1 (mol/mol) hasta la temperatura de 250°C (línea azul) que se ha considerado como curado intermedio y hasta 380°C (línea roja) donde el material está totalmente curado. En esta figura se puede observar un incremento significativo de la transmitancia a 3450 cm^{-1} que puede ser asignado a la formación de los grupos hidroxilo consecuencia de la polimerización. Este aumento va acompañado de un descenso de la intensidad a 915 cm^{-1} , señal asignada a los grupos epoxi. A su vez, la banda intensa de la TCPP pura a 1683 cm^{-1} , que se corresponde con los ácidos carboxílicos, disminuye, y simultáneamente aumenta una nueva banda en 1715 cm^{-1} asociada a la formación de los grupos éster. Por último, la eterificación queda evidenciada por la observación del aumento de intensidad de la banda de vibración para éteres alifáticos (C-O-C) en 1100 cm^{-1} . En la gráfica 5.12 b) se puede apreciar un aumento en la zona de 1100 cm^{-1} en el curado total respecto curado intermedio. Esto quiere decir que existe una mayor reacción de eterificación a temperaturas elevadas alrededor de 300°C, que se corresponde en calorimetría con la segunda señal que aparece en los termogramas.

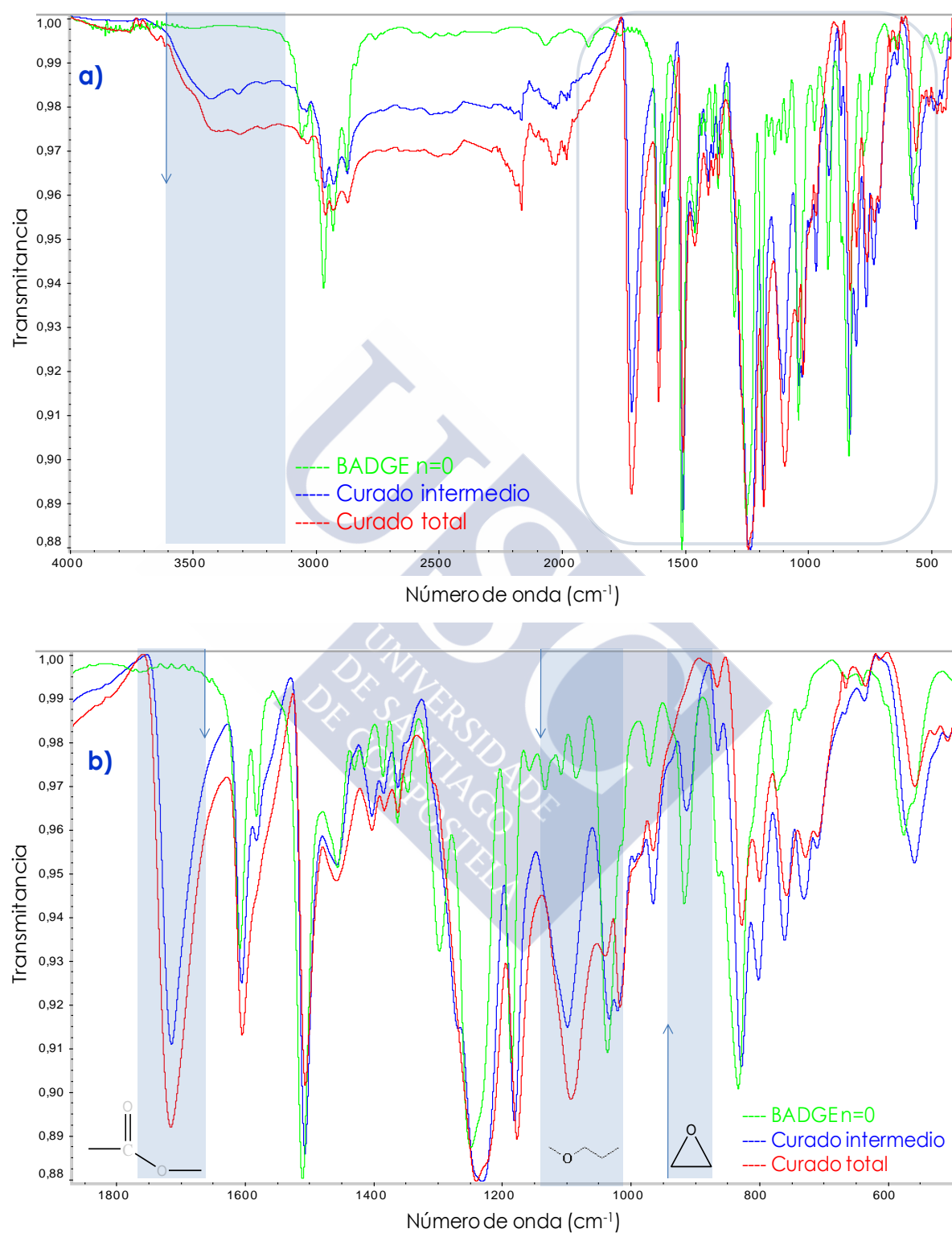


Figura 5.12: a) Espectros FT-IR del (BADGE, $n=0$) y del sistema epoxídico (BADGE, $n=0$)/TCPP curado en la proporción 4:1 (mol/mol); b) Ampliación de los espectros de la imagen superior en el intervalo 1850-500 cm^{-1} .

5.6. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC

La cinética de curado del sistema (BADGE, $n=0$ /TCPP) ha sido analizada mediante los métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa y Coats-Redfern, los cuales ya han sido explicados en detalle.

En la Figura 5.13 se muestran los termogramas para las muestras curadas dinámicamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Todas las muestras contenían un peso aproximado de 7 mg. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la señal de la exoterma se desplaza a temperaturas mayores y se hace más estrecha y profunda.

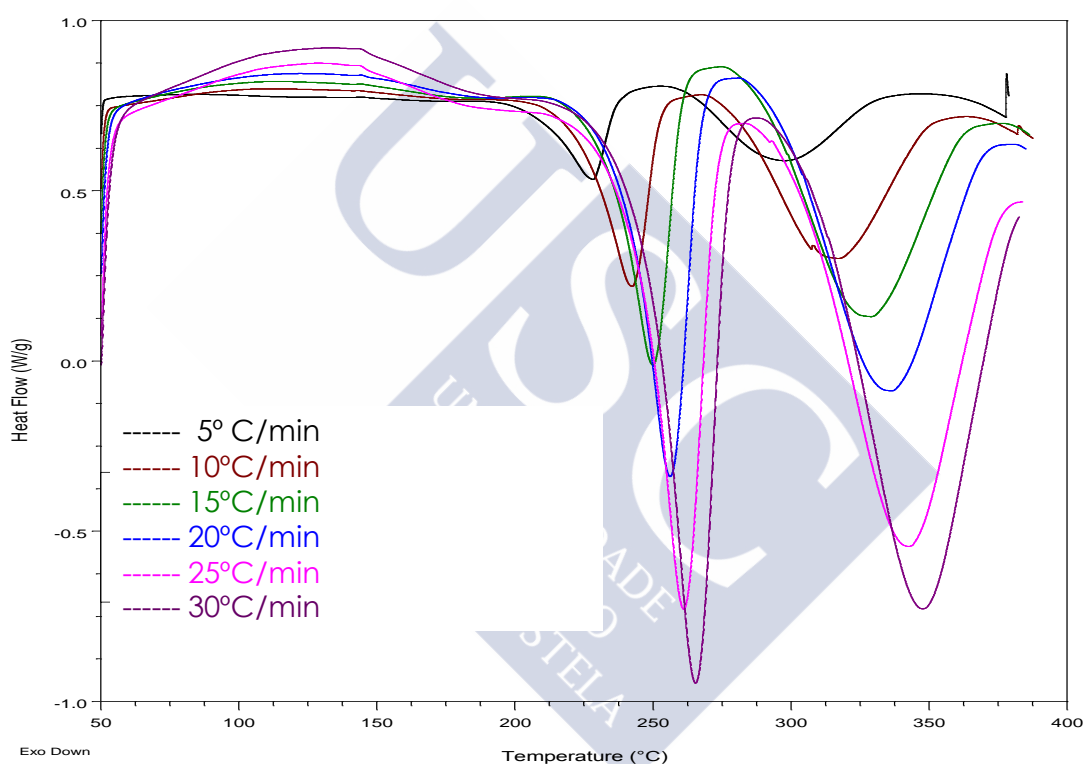


Figura 5.13. Termogramas DSC dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

Método de Kissinger

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $10^3/T$ (Figura 5.14) se ha determinado la energía de activación del proceso de curado. El valor de la energía de activación obtenido para este sistema para la señal 1 fue 100.7 ± 1.0 kJ/mol, con una regresión de 0.9996, mientras que para la señal 2 fue 94.7 ± 2.3 kJ/mol, con una regresión de 0.9976.

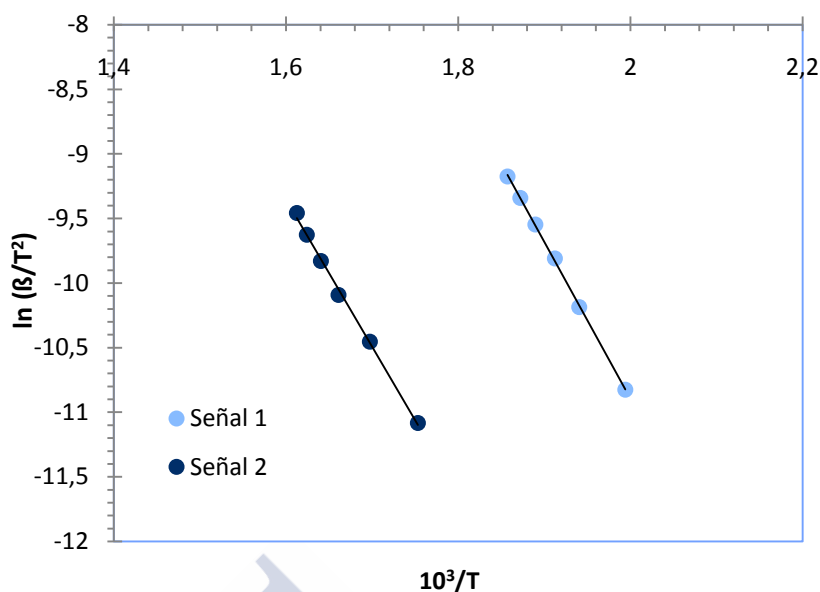


Figura 5.14. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger para el sistema (BADGE, $n=0$)/TCPP.

Método de Flynn-Wall-Ozawa

En la Figura 5.15 se muestran los ajustes a la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa del sistema (BADGE, $n=0$)/TCPP a las distintas conversiones para el primer pico calorimétrico. El paralelismo de las líneas de la figura es indicativo de la aplicabilidad del método al sistema objeto de atención en el intervalo de conversiones utilizado [8-9].

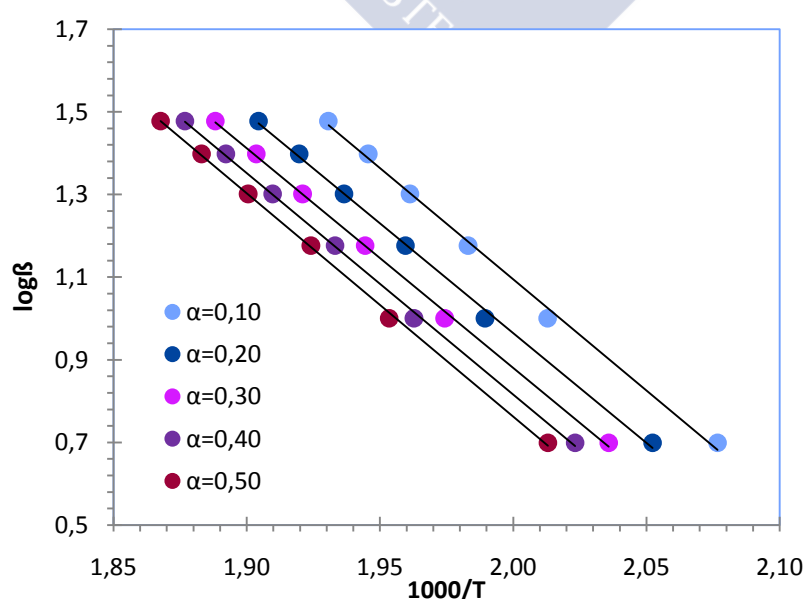


Figura 5.15. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el sistema (BADGE, $n=0$)/TCPP.

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Energías de activación correspondientes al curado del sistema (BADGE, $n=0$)/TCPP a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

α	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	98.0 ± 2.6	0.9971
0.20	96.8 ± 1.9	0.9984
0.30	96.8 ± 1.5	0.9990
0.40	97.6 ± 1.4	0.9992
0.50	98.3 ± 1.3	0.9993

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 50% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **97.5 ± 1.7 kJ/mol**.

En la Figura 5.16 se muestran los ajustes a la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa a las distintas conversiones para el segundo pico calorimétrico.

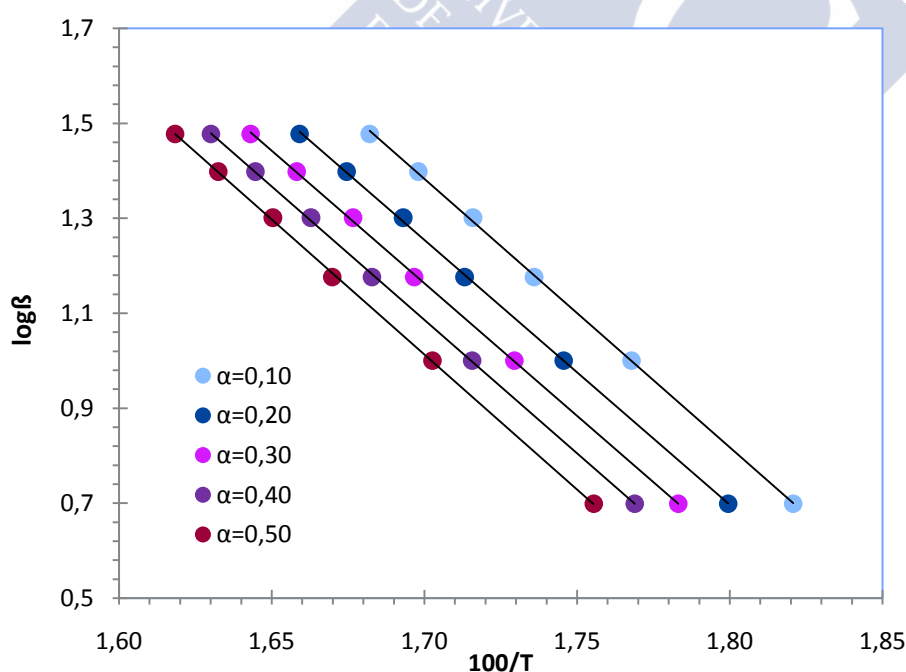


Figura 5.16. Obtención de la energía de activación obtenidas según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el curado del sistema (BADGE, $n=0$)/TCPP. El paralelismo de las líneas indica la aplicabilidad del método al sistema en el intervalo de conversiones utilizado [8-9].

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Energías de activación obtenidas según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el curado del sistema (BADGE, $n=0$)/TCP

α	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	103,0 \pm 1,0	0,9997
0.20	101,5 \pm 0,8	0,9997
0.30	101,6 \pm 0,8	0,9997
0.40	102,4 \pm 0,8	0,9998
0.50	103,5 \pm 0,9	0,9997

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 20% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es **102.4 \pm 0.8 kJ/mol**.

Método de Coats-Redfern [10]

Utilizando la ecuación 2.3 podemos obtener los resultados que se presentan en las Tablas 5.4. (a-f) para los valores de la energía de activación y el coeficiente de correlación para cada uno de los mecanismos estudiados para la señal 1. Las Tablas 5.5. (a-f) muestran los resultados correspondientes a señal 2.

Señal 1:

Tabla 5.4.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	114.5 \pm 1.2	0.9997
A3	73.6 \pm 0.8	0.9997
A4	53.2 \pm 0.6	0.9996
R1	202.2 \pm 6.8	0.9967
R2	219.1 \pm 4.5	0.9987
R3	224.9 \pm 3.7	0.9992
D1	413 \pm 14	0.9968
D2	434 \pm 11	0.9982
D3	458.0 \pm 7.5	0.9992
D4	442.2 \pm 9.6	0.9986
F1	237.1 \pm 2.3	0.9997
F2	276.6 \pm 5.3	0.9989
F3	321 \pm 13	0.9952

Tabla 5.4.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	122.8 ± 0.6	0.9999
A3	79.0 ± 0.4	0.9999
A4	57.2 ± 0.3	0.9999
R1	216.7 ± 5.6	0.9980
R2	234.7 ± 3.0	0.9995
R3	241.0 ± 2.2	0.9998
D1	442 ± 12	0.9981
D2	465.1 ± 7.9	0.9991
D3	490.3 ± 4.3	0.9998
D4	473.5 ± 6.7	0.9994
F1	253.9 ± 1.1	0.9999
F2	296.1 ± 7.4	0.9981
F3	343 ± 16	0.9935

Tabla 5.4.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	123.7 ± 0.8	0.9999
A3	79.6 ± 0.5	0.9999
A4	57.6 ± 0.4	0.9998
R1	218.5 ± 4.9	0.9985
R2	236.6 ± 2.4	0.9997
R3	242.9 ± 1.6	0.9999
D1	445.6 ± 9.8	0.9985
D2	468.9 ± 6.6	0.9994
D3	494.4 ± 3.2	0.9999
D4	477.4 ± 5.4	0.9996
F1	255.9 ± 1.7	0.9999
F2	298.4 ± 8.5	0.9975
F3	346 ± 17	0.9925

Tabla 5.4.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	119.7 ± 1.4	0.9996
A3	76.9 ± 0.9	0.9996
A4	55.5 ± 0.7	0.9995
R1	211.8 ± 3.3	0.9993
R2	229.3 ± 1.0	0.9999
R3	235.4 ± 1.0	0.9999
D1	432.2 ± 6.7	0.9993

D2	454.8 ±3.4	0.9998
D3	479.4 ±2.0	0.9999
D4	463.0 ±2.3	0.9999
F1	248.0 ±2.8	0.9996
F2	289 ±10	0.9964
F3	335 ±19	0.9905

Tabla 5.4.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	115.7 ±1.9	0.9992
A3	74.3 ±1.2	0.9992
A4	53.5 ±0.9	0.9991
R1	205.1 ±2.3	0.9996
R2	222.1 ±1.0	0.9999
R3	228.0 ±1.8	0.9998
D1	418.9 ±4.7	0.9996
D2	440.8 ±1.9	0.9999
D3	464.6 ±3.6	0.9998
D4	448.7 ±1.7	1.0000
F1	240.2 ±3.8	0.9993
F2	280 ±11	0.9953
F3	324 ±20	0.9889

Tabla 5.4.f. Método de Coats-Redfern para $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	114.8 ±2.1	0.9990
A3	73.6 ±1.4	0.9989
A4	53.0 ±1.0	0.9988
R1	203.6 ±1.9	0.9997
R2	220.4 ±1.3	0.9999
R3	226.2 ±2.2	0.9997
D1	415.9 ±3.9	0.9997
D2	437.6 ±1.7	1.0000
D3	461.2 ±4.4	0.9997
D4	445.4 ±2.2	0.9999
F1	238.3 ±4.2	0.9991
F2	278 ±12	0.9948
F3	322 ±20	0.9881

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**100.7±1.0kJ/mol**) y Flynn-Wall-Ozawa (**97.5±1.7kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es 5°C/min, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger. El mecanismo A2 es uno de los modelos de nucleación y crecimiento.

Señal 2:

Tabla 5.5.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	110.2 ±6.5	0.9898
A3	70.4 ±4.3	0.9889
A4	50.5 ±3.2	0.9878
R1	195 ±16	0.9798
R2	212 ±15	0.9858
R3	218 ±14	0.9876
D1	399 ±32	0.9807
D2	421 ±31	0.9845
D3	445 ±28	0.9881
D4	429 ±30	0.9858
F1	230 ±13	0.9907
F2	269.2 ±8.6	0.9970
F3	313.3 ±3.7	0.9996

Tabla 5.5.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	110.6 ±5.3	0.9933
A3	70.6 ±3.5	0.9926
A4	50.5 ±2.6	0.9918
R1	196 ±14	0.9846
R2	213 ±13	0.9898
R3	219 ±12	0.9913
D1	402 ±28	0.9853
D2	424 ±26	0.9886
D3	447 ±24	0.9917
D4	431 ±25	0.9897
F1	231 ±11	0.9938
F2	270.4 ±5.7	0.9987
F3	314.5 ±1.6	0.9999

Tabla 5.5.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	108.8 \pm 4.8	0.9943
A3	69.3 \pm 3.2	0.9937
A4	49.5 \pm 2.4	0.9930
R1	193 \pm 13	0.9861
R2	210 \pm 12	0.9911
R3	215 \pm 11	0.9924
D1	396 \pm 26	0.9868
D2	417 \pm 24	0.9900
D3	441 \pm 22	0.9928
D4	425 \pm 23	0.9910
F1	227.4 \pm 9.5	0.9948
F2	266.2 \pm 4.7	0.9991
F3	309.7 \pm 2.2	0.9999

Tabla 5.5.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	109.6 \pm 4.4	0.9952
A3	69.8 \pm 2.9	0.9947
A4	49.9 \pm 2.2	0.9941
R1	195 \pm 13	0.9875
R2	212 \pm 11	0.9922
R3	217 \pm 10	0.9935
D1	399 \pm 25	0.9882
D2	421 \pm 23	0.9911
D3	444 \pm 20	0.9938
D4	428 \pm 22	0.9921
F1	229.1 \pm 8.7	0.9956
F2	268.2 \pm 3.9	0.9994
F3	311.9 \pm 3.2	0.9997

Tabla 5.5.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	109.7 \pm 3.6	0.9969
A3	69.8 \pm 2.4	0.9965
A4	49.8 \pm 1.8	0.9961
R1	195 \pm 11	0.9902
R2	211.6 \pm 9.3	0.9942
R3	217.3 \pm 8.6	0.9953

D1	400 ±22	0.9907
D2	421 ±20	0.9933
D3	445 ±17	0.9956
D4	429 ±19	0.9941
F1	229.3 ±7.1	0.9971
F2	268.3 ±2.0	0.9998
F3	311.9 ±5.1	0.9992

Tabla 5.5.f. Método de Coats-Redfern para $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	112.9 ±3.4	0.9973
A3	71.9 ±2.3	0.9970
A4	51.4 ±1.7	0.9967
R1	200 ±11	0.9910
R2	217.7 ±9.0	0.9948
R3	223.6 ±8.3	0.9959
D1	411 ±22	0.9914
D2	433 ±20	0.9939
D3	457 ±17	0.9961
D4	441 ±19	0.9947
F1	235.9 ±6.7	0.9976
F2	276.0 ±1.6	0.9999
F3	320.7 ±6.0	0.9990

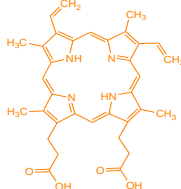
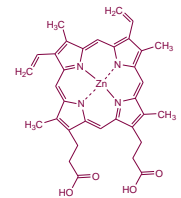
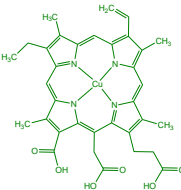
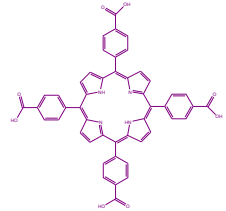
A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (**94.7±2.3 kJ/mol**) y Flynn-Wall-Ozawa (**102.4±0.8 kJ/mol**) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. De estas tablas también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética es $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo A2 es la más próxima a la obtenida por el método de Kissinger. El mecanismo A2 es uno de los modelos de nucleación y crecimiento.

6. Aspectos destacados del capítulo

En la Tabla siguiente se puede observar que al aumentar la concentración de (BADGE, $n=0$) la segunda señal, correspondiente a la esterificación, tiene un mayor peso entálpico. Las temperaturas del mínimo de la segunda señal son elevadas en el entorno de 300°C. En lo que se refiere a la temperatura de la primera señal, correspondiente a la esterificación, debe destacarse que las porfirinas portadoras de metales presentan unos valores inferiores de aquellas otras sin metal incluido. Las temperaturas de transición vítrea son muy próximas entre sí, siendo la protoporfirina IX (PPIX) la que presenta el valor más alto.

Todas las TGA presentan un valor inicial de descomposición en torno a 400°C. En comparación con otros sistemas, esta temperatura de termodegradación es muy elevada debiéndose recordar que uno de los objetivos que se propuso al proyectar esta Tesis Doctoral fue conseguir materiales con mejores estabilidades térmica y mecánica.

Del análisis cinético de los datos, y tomando como referencia el método de Kissinger, se deduce que los valores de las energías de activación para la primera señal oscilan entre 73 y 109 J/g, correspondiendo los valores más bajas a los macrociclos con iones incluidos. Para la segunda señal, en el caso de la protoporfirina de Zinc (ZPP) se observa que la contribución a la entalpía de reacción es considerablemente menor que en todos los demás casos, lo que puede correlacionarse con el mayor valor de su energía de activación asociada. Si la temperatura del mínimo a la que aparece la segunda señal es la misma para todos los sistemas, a esa temperatura la menor velocidad de reacción corresponderá al compuesto de mayor energía de activación lo que está relacionado con algún problema singular de carácter cinético. Todos los demás valores están muy próximos entre sí y cercanos a 100 J/g.

Porfirina Proporción molar	$\Delta H(J/g)$		$T(^{\circ}C)^{\#}$		$T_g (^{\circ}C)$	$TGA^* (^{\circ}C)$	$E_a(kJ/mol)$						FTIR
	1	2	1	2			Kissinger		F-W-O		C-R		
							1	2	1	2	1	2	
PPIX  2:1	-105±4	-70±8	225	302	140	396	109±2	83±2	99±4	96±2	97±2	100±5	Reacción predominante
ZPP  2:1	-108±8	28±5	183	288	119	392	84±6	168±9	87±4	168±18	88±1	107±5	
Clorofilina  3:1	-54±1	-116±23	164	308	120	414	73±3	96±6	71±7	104±6	75±5	80±3	
TCPP  4:1	-67±2	-121±4	242	316	117	407	101±1	95±2	98±2	102±1	114±1	109±5	Esterificación<Eterificación

[#]Las temperaturas de los mínimos de las dos señales detectadas en los termogramas de DSC * La temperatura indicada corresponde a la temperatura de termodegradación (primer etapa)

7. Bibliografía

1. Zhen-Xing, L., S. Hui-Yu, and L. Shi-Jun, *Hemin: A Highly Effective Electrocatalyst Mediating the Oxygen Reduction Reaction*. J. Phys. Chem. C, 2011. **115**(5): p. 7.
2. Karousis, N., et al., *Porphyrin counter anion in imidazolium-modified graphene-oxide*. Carbon, 2010. **48**(3): p. 7.
3. Kennedy, M.A. and P.D. Ellis, *¹³Cd Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cd²⁺-Substituted Heme and Myoglobin*. J. Am. Chem. Soc., 1989. **111**: p. 9.
4. Pretsch, C., Seibl, Simon, ed. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. ed. 3. 1998, Springer: Barcelona.
5. J.H. Flynn, L.A.W., J. Res. Nat. Bur. Standards A Phys. Chem., 1966. **70 A**.
6. Ozawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1965. **38**.
7. Doyle, C.D., Nature, 1965. **207**.
8. Flynn, J.H., Polym. Eng. Sci, 1980. **20**.
9. S. Ma, J.O.H., S. Heny, J. Thermal Anal., 1991. **37**.
10. A. W. Coats, J.P.R., Nature, 1964. **201**.
11. Labbé, R.F., H.J. Vreman, and D.K. Stevenson, *Zinc Protoporphyrin: A Metabolite with a Mission*. Clin Chem, 1999. **45**(12).
12. Schwartz, S., et al., *Quantitative assay of erythrocyte "free" and zinc-protoporphyrin: clinical and genetic studies*. Int J Biochem 1980. **12**: p. 5.
13. Bailey, G.G. and L.L. Needham, *Simultaneous quantification of erythrocyte zinc protoporphyrin and protoporphyrin IX by liquid chromatography*. Clin Chem, 1986. **32**: p. 6.
14. Raymond J. Abraham, et al., *The nmr spectra of porphyrins—15¹: Self-aggregation in zinc(II) protoporphyrin-IX dimethyl ester*. Tetrahedron, 1979. **35**(14): p. 8.
15. Gazizov, M., et al., *Solidification behaviour and the effects of homogenisation on the structure of an Al–Cu–Mg–Ag–Sc alloy*. J. Alloys Compd., 2011. **509** p. 11.
16. Sun, Y.M., *Structure and thermal behavior of multicomponent Fe₆₈–xNi_xZr₁₅Nb₅B₁₂ (x=5, 10, 15, 20) alloys*. J. Alloys Compd., 2011. **509**: p. 4.
17. Seoudi, R., G.S. El-Bahy, and Z.A. El Sayed, *FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes*. J. Mol. Struct., 2005. **753**: p. 8.
18. Farag, A.A.M., et al., *Electrical conductivity, dielectric properties and optical absorption of organic based nanocrystalline sodium copper chlorophyllin for photodiode application*. J. Alloys Compd., 2012. **513**: p. 10.

19. Zhou, H.-C., J.R. Long, and O.M. Yaghi, Chem. Rev., 2012. **112**.
20. Jiang, H.-L. and Q. Xu, Chem. Commun., 2011. **47**.
21. Gu, Z.-Y., et al., Acc. Chem. Res., 2012. **45**.
22. Farrusseng, D., S. Aguado, and C. Pinel, Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 7502.
23. Corma, A., H. García, and F.X. Llabrés i Xamena, Chem. Rev. , 2010. **110**.
24. Feng, D., et al., *Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal–Organic Frameworks through Linker Elimination*. J. Am. Chem. Soc. , 2013. **135**: p. 6.
25. Fidalgo-Marijuan, A., et al., *Coordination and Crystallization Molecules: Their Interactions Affecting the Dimensionality of Metalloporphyrinic SCFs*. Molecules, 2015. **20**: p. 17.





Capítulo 5.

Éteres

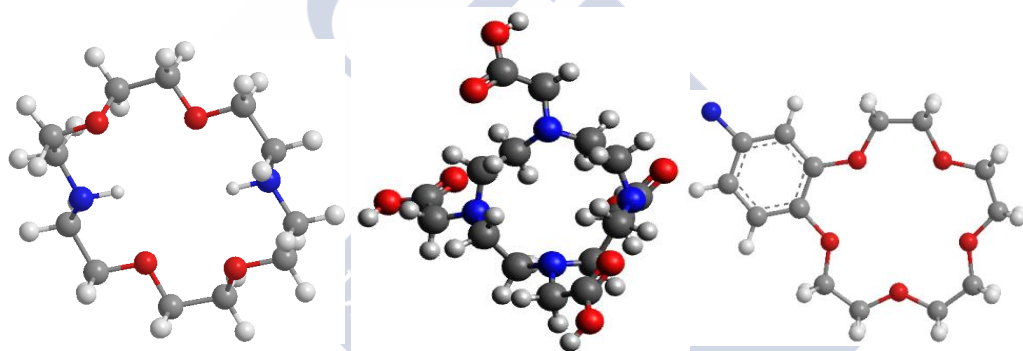
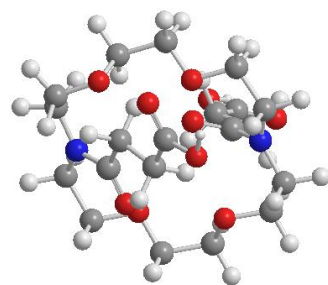
Corona



Capítulo 5. Éteres Corona

« Nunca somos lo que quisiéramos ser,
pero la lucha y la confianza nos
devuelven a la realidad y nos acercan a
nuestra perfección».

Ernesto Sabato



Índice

1.Introducción	270
2.Caracterización por calorimetría diferencial de barrido	277
2.1. Materiales y preparación de la muestra	278
2.2. Mecanismos de reacción	287
2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas	289
3.Caracterización de las curvas TGA.....	290
4. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC	292
4.1. Métodos isotérmicos	292
4.2. Métodos dinámicos.	294
5. Aspectos destacados del capítulo	306
6. Bibliografía	309

1.Introducción

En este capítulo introduciremos una nueva familia de compuestos: los éteres corona. Estos compuestos, tal y como veremos más detalladamente, son macrociclos que poseen la capacidad intrínseca de complejar iones o pequeñas moléculas orgánicas y selectivamente extraer dichas especies de sistemas multicomponentes.

El primer éter corona fue un descubrimiento accidental y tuvo como protagonista al químico industrial C. J. Pedersen (DuPont, Delaware, USA; Premio Nobel en 1987) quien quería preparar el bisfenol (**3**) a partir del catecol mono-protégido (**1**) y bis(2-cloroetil)éter (**2**) (Figura 1.1). Como utilizó una muestra ligeramente contaminada con impurezas de catecol desprotegido, también obtuvo una muy pequeña cantidad (0.4%!) del hexaéter (**4**) [1].

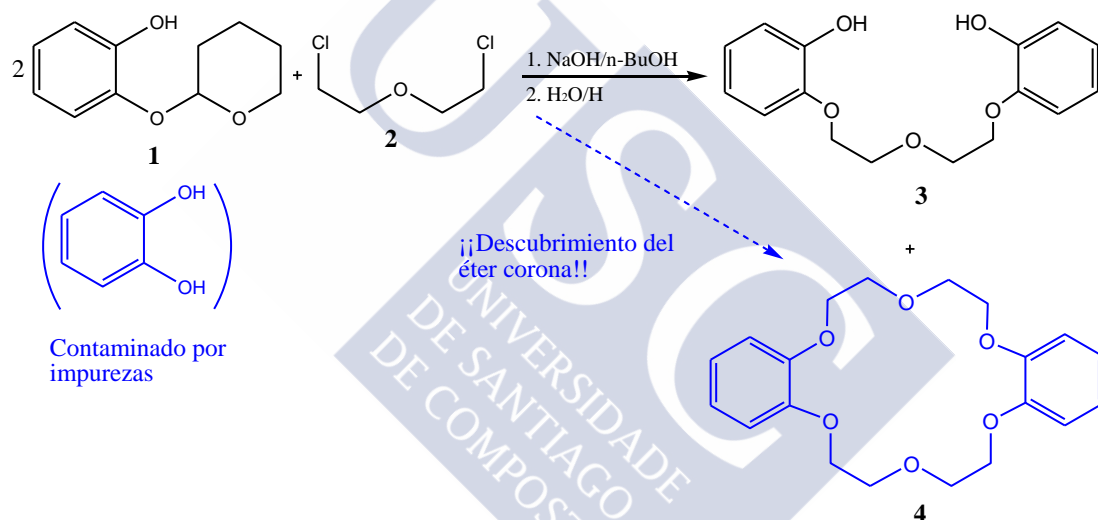


Figura 1.1 Descubrimiento del éter corona

Su capacidad para cristalizar fácilmente y su comportamiento inusual a la hora de solubilizarse, despertaron el interés de Pedersen en este producto. El hexaéter (**4**) era solo un poco soluble en metanol, pero al añadir sales de sodio, era capaz de disolverse fácilmente. Esto y el hecho de que el permanganato potásico se pudiese disolver en benceno o cloroformo (dando un color púrpura), le impulsó a hacer una declaración singular [1]:

"Parece claro para mí ahora, que el ión sodio (potasio) había caído en el centro de la molécula"

Los éteres corona son ejemplos de **ionóforos**, sustancias capaces de coordinar iones y transportarlos (a veces se habla de agentes de transporte iónico). Un poco antes del hallazgo de Pedersen, se había descubierto que ciertos ionóforos (por ejemplo nonactina y valinomicina, Figura 1.2) eran capaces de incorporar metales alcalinos (Na⁺, K⁺) en su interior, y por lo tanto transportarlos en los sistemas biológicos, por ejemplo a través de las membranas [2]. La analogía con (**4**) es obvia.

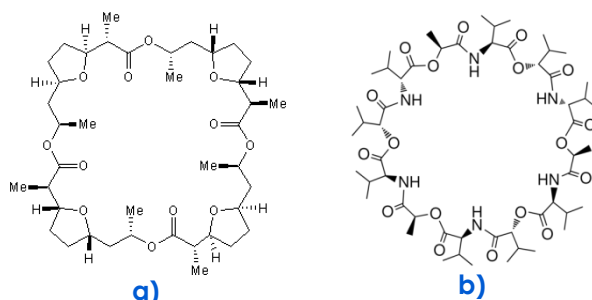


Figura 1.2 Ionóforos naturales: a) nonactina y b) valinomicina

Por tanto, estas especies también son importantes en el campo de la Química Biológica. Los antibióticos de tipo poliéster basan su actividad precisamente en la alteración de este equilibrio iónico entre el medio extra- e intracelular en las células de las bacterias y microorganismos patógenos. Un ejemplo es la **monensina**, antibiótico de la bacteria *Streptomyces*. No obstante, como el transporte iónico también es fundamental en la transmisión del impulso nervioso, algunos ionóforos naturales pueden actuar como neurotoxinas letales como la **brevetoxina B**, neurotoxina producida por algunas algas durante las mareas rojas. Otro ejemplo de ionóforo natural tóxico es la tetrodotoxina, la neurotoxina del pez fugu (Figura 1.3). La tetrodotoxina bloquea los canales de sodio ya que su grupo guanidinio (con 3 átomos de nitrógeno), de tamaño similar a un catión de sodio hidratado, interacciona con el grupo glutamato del canal, induciendo un cambio conformacional en la proteína constituyente del mismo. Al bloquearse los canales de sodio se produce la parálisis muscular, lo que conlleva la muerte en la gran mayoría de los casos de envenenamiento por dicha sustancia. Un pez fugu pueden contener en sus vísceras suficiente toxina como para matar a 30 personas. Actualmente se piensa que la toxina es sintetizada por bacterias en simbiosis con el fugu y no por el propio pez.

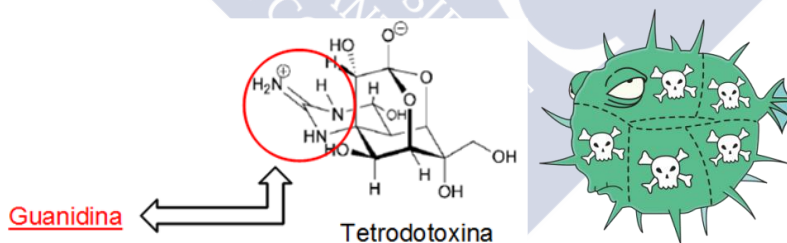


Figura 1.3. Neurotoxina del pez fugu: Tetrodotoxina

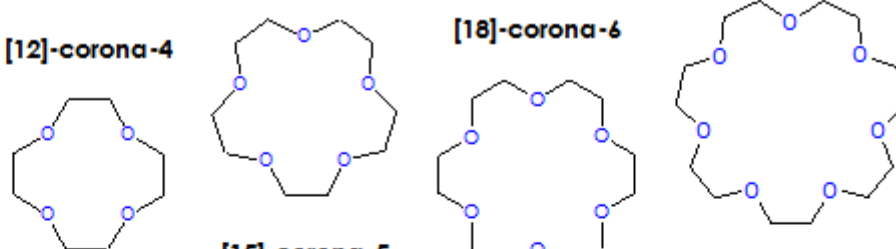
Pedersen dio el nombre de "compuestos corona" [1] a la familia de éteres de oligo-etilenglicol relacionados con el compuesto (4):

"Mi entusiasmo, que había ido en aumento durante esta investigación, ahora llegó a su apogeo y las ideas pululaban en mi cerebro. Utilicé el epíteto "CORONA" para nombrar al primer miembro de esta clase de poliéteres macrocíclicos porque su modelo molecular se parecía a una, y con ella, los cationes podían ser coronados y descoronados, sin sufrir daño físico alguno, al igual que las cabezas de la realeza"

A día de hoy, aún no se ha llegado a proponer una definición estricta de los compuestos corona. La definición original descrita por Pedersen se refiere a compuestos con átomos de oxígeno incorporados en un esqueleto monocíclico. Sin embargo, existe la ambigüedad entre los términos éter corona y compuesto

macrocíclico, por lo que de un modo más general se pueden describir como compuestos macrocíclicos que poseen en su estructura átomos de O, N, ó S como donantes de electrones, porque todavía no se ha llegado a un acuerdo sobre qué tipo de compuestos macrocíclicos deben ser excluidos de la categoría de los éteres corona.

En la Figura 1.4 se resumen la estructura y el tamaño de varios éteres corona. A la hora de nombrar tales compuestos, Pedersen siguió una serie de normas que siguen usándose actualmente debido a su tremenda sencillez [3]. Así, el tamaño del anillo se escribe con un número entre corchetes que corresponde al número total de átomos de la molécula; después se añade el nombre corona, y por último se da el número de heteroátomos. Por ejemplo, [18]-corona-6 es un ciclo compuesto por 12 átomos de carbono y 6 de oxígeno. El oxígeno tiene una elevada electronegatividad, puede actuar como punto de enlace para iones metálicos e iones amonio a través de interacciones dipolo-ión. La disposición en el ciclo de estos sitios de unión es ventajosa para el reconocimiento del ión a través de la interacción cooperativa. Por lo tanto, la combinación del tamaño del ión y del éter corona es un factor crítico para la eficiencia del comportamiento de esa unión lo que se manifiesta a través de las constantes de equilibrio de formación del complejo [4]. En la Figura 1.4 se resumen las constantes de unión del éter corona a cationes alcalinos: un número elevado implica más eficiencia en el enlace. Los éteres corona con mayor cavidad pueden enlazar iones mayores y los iones más pequeños se acomodan mejor en los éteres corona pequeños.



Diámetro interno (nm)	0.12-0.15	0.15-0.22	0.26-0.32	0.34-0.43
Li⁺(0.16)	-0.57	1.21	0.00	—
Na⁺(0.194)	1.67	3.32	4.28	2.12
K⁺(0.266)	1.60	3.50	5.67	4.30
Cs⁺(0.334)	1.63	2.74	4.50	5.01

Constantes de enlace en metanol (logK_d)

Figura 1.4 Reconocimiento selectivo de iones usando éteres corona [4].

Los complejos con cationes alcalinos y alcalinotérreos constituyen los modelos más sencillos posibles con los que evaluar el comportamiento supramolecular de los éteres corona. Las propiedades conformacionales del éter quedan expuestas en la coordinación con cationes de distinto tamaño. Los cationes más pequeños (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) inducen estructuras de coordinación plegadas del éter. Los cationes de

mayor tamaño (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}) dan lugar a estructuras abiertas. Este tipo de conformaciones aparecen representadas en la Figura 1.5 para distintos complejos del [18]-corona-6 [5]. En disolución acuosa, los éteres corona se asocian de manera preferente con ciertos cationes de la serie alcalina y alcalinotérrea. Por ejemplo el [18]-corona-6 forma los complejos más estables con K^+ y Ba^{2+} , respectivamente [6-7]. El argumento más habitual para explicar este comportamiento apela a la coincidencia entre los diámetros iónicos de estos cationes (2.7-2.8 Å) y el tamaño de la cavidad del éter, lo que conllevaría una eficiente coordinación con los oxígenos de la cadena. A menudo se ha dado por resuelta, de esta manera algo superficial, la cuestión. Sin embargo, los estudios de estos sistemas en fase gaseosa pusieron de manifiesto una aparente paradoja: en ausencia de disolvente, la estabilidad de los complejos aumenta invariablemente al disminuir el tamaño del catión [8]. Es decir, los éteres corona se unen más fuertemente al Li^+ y al Mg^{2+} que al resto de cationes de su serie. Esto es debido a que la flexibilidad del éter permite un plegamiento que proporciona una coordinación con el catión muy compacta. De esta manera, aumenta la fuerza electrostática del enlace ya que disminuyen las distancias de enlace, a la vez que aumenta la densidad de carga del ión.

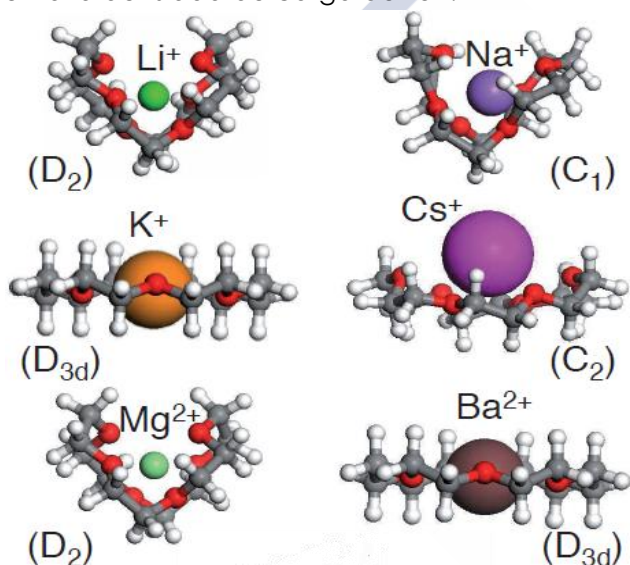


Figura 1.5. Confórmeros más estables de los complejos formados por el éter [18]-corona-6 y los cationes alcalinos y alcalinotérreos [8-9]. La flexibilidad del esqueleto permite al éter adoptar estructuras de coordinación plegadas o abiertas, dependiendo del radio iónico del catión. Se puede apreciar que tanto el K^+ como el Ba^{2+} ocupan el centro de la cavidad del [18]-corona-6 y forman complejos planos y altamente simétricos (grupo puntual D_{3d}) [5].

Debido a que los anillos de los éteres corona son bastante flexibles, existe un grado de libertad estructural durante la complejación. Cuando el diámetro del catión coincide con el del éter corona se forma un complejo de tipo 1:1 [10]. Cuando el ión metálico es más grande que el éter corona, 2:1 es posible la formación de un complejo tipo "sándwich" o incluso complejos 3:2 [10]. Si la cavidad es muy grande, se pueden acomodar dos cationes simultáneamente dentro de la misma (complejos binucleares) [11]. La Figura 1.6 muestra esquemas de estas situaciones.

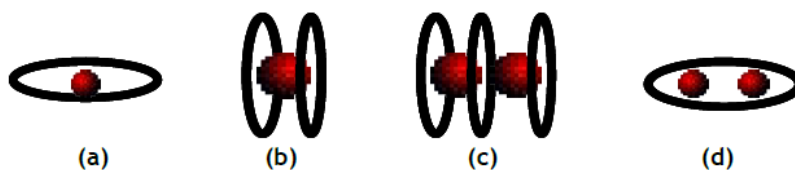


Figura 1.6. Representación esquemática de diferentes tipos de complejos que se pueden formar en la complejación de un catión por un éter corona: (a) 1:1, (b) 2:1 o "sándwich", (c) 3:2, y (d) binuclear.

Sin embargo, la flexibilidad de la estructura receptora no es siempre ventajosa para la selectividad del enlace, así que se han considerado mejoras a la estructura básica de un éter corona. Algunos receptores con mejoras estructurales se muestran en la Figura 1.7. Los compuestos corona se clasifican en tres grupos distintos según el tipo de estructura que tengan [12]: los receptores no cíclicos se conocen como *podandos*, los receptores monocíclicos que incluyen a los éteres corona, son llamados *coronandos*; los receptores oligocíclicos se llaman *criptandos* (del griego *kryptos*, que significa "escondido"), también pueden contener cualquier heteroátomo y fueron introducidos por Lehn [13]. Por motivos históricos para aquellos *coronandos* que contienen únicamente oxígenos como heteroátomos se sigue manteniendo la denominación de éteres corona.

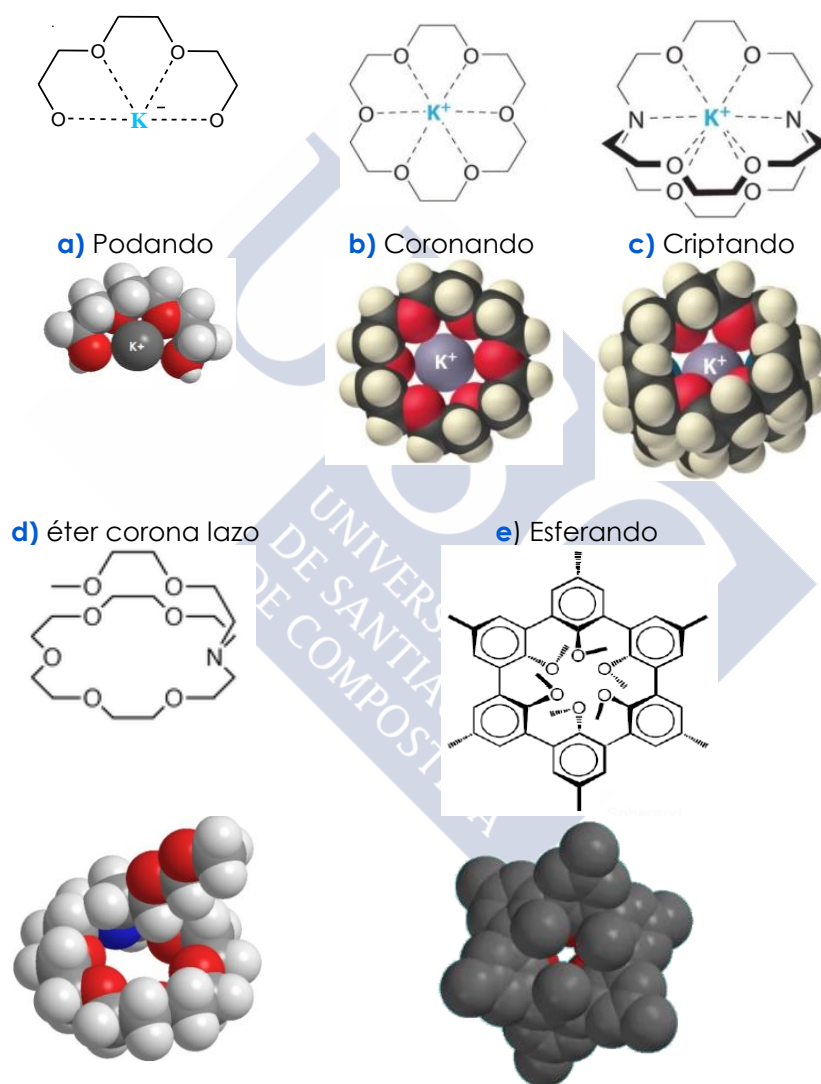


Figura 1.7 Clasificación de los compuestos corona

Los criptandos tienen una estructura cíclica con movilidad restringida. Esta rigidez estructural no permite cambios ni flexibilidad estructural para poder acomodar huéspedes de diferentes tamaños. Por tanto, solo pueden acomodar moléculas huéspedes que encajen estrictamente en ese tamaño. La cavidad de enlace de un criptando se define en las tres dimensiones, esto tiene como resultando una mejora de la selectividad que no se obtiene con los éteres corona simples. El ensamblaje de un brazo a las dos dimensiones de un éter corona también produce un receptor con una

cavidad de tres dimensiones. Este tipo de receptor es conocido como éter corona lazo porque la estructura receptiva recuerda a un lazo. Un esferando es un ciclo rígido con un sitio de enlace que señala a la cavidad interior.

Cuando tenemos macrociclos con heteroátomos distintos de oxígeno, como pueden ser azufre o nitrógeno, el nombre que se le da a los compuestos es el de *tioéteres corona* o *azaéteres corona* respectivamente (Figura 1.8).

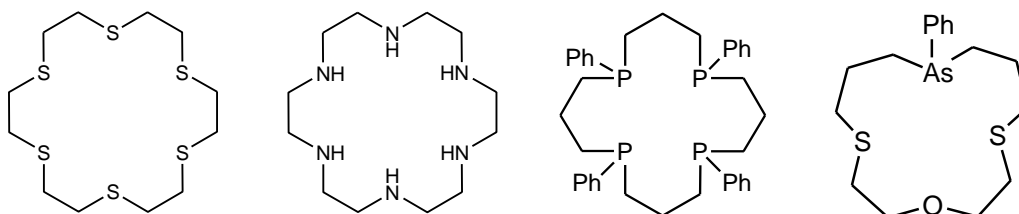


Figura 1.8 Ejemplos de tioéteres corona, azaéteres corona y compuestos mixtos donde están presentes átomos de O, N, P, S y As.

También existen sistemas mixtos en donde están presentes oxígeno, azufre y nitrógeno dentro de la misma molécula, o incluso se pueden introducir en los anillos ésteres, amidas y cetonas como grupos donantes (Figura 1.9).

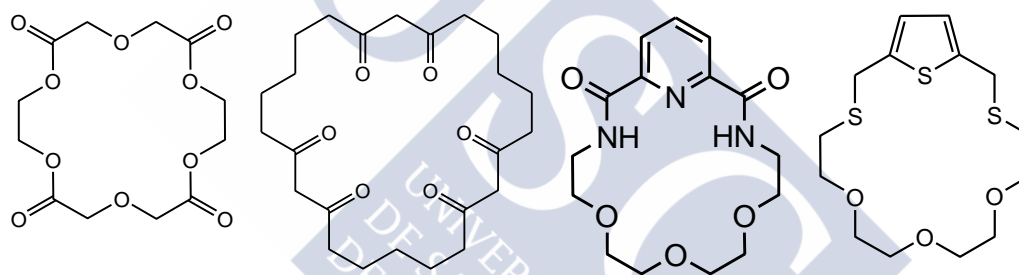


Figura 1.9. Éteres corona con grupos funcionales como cetonas y amidas.

Como hemos visto a lo largo de esta introducción la característica más interesante de los compuestos corona es su habilidad para formar complejos estables con cationes de sales metálicas, sales de amonio o compuestos orgánicos iónicos que se unen al compuesto corona. La influencia de las propiedades físicas del disolvente, el tamaño del anillo del éter corona con respecto al tamaño del ion, el número y tipo de átomos donantes (intimamente ligados con el tamaño del anillo), la flexibilidad del anillo, sus sustituyentes, la naturaleza del catión, y la densidad electrónica de la cavidad del anillo son factores a tener en cuenta en la formación de dichos complejos [13].

Debido a su habilidad para complejar iones de forma selectiva, los éteres corona tienen un papel importante en gran cantidad de aplicaciones, por ejemplo en:

- La solubilización de sales inorgánicas o metales alcalinos en disolventes apolares y polares apróticos;
- La catálisis de reacciones orgánicas, tanto en fase homogénea como en transferencia de fases líquida-líquida y sólida-líquida;

- La separación o concentración de cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos;
- La captura, recuperación, separación, concentración o purificación de metales nobles o pesados;
- La determinación de metales específicos
- Como ionóforos de transporte a través de membranas en bioquímica y biofísica (recordando en este sentido a ionóforos naturales como nonactina y valinomicina que son capaces de incorporar Na^+ , K^+ , en su interior y transportarlos a través de membranas).

Uno de los campos en el que los éteres corona tienen una mayor aplicación es como sensores en electrodos selectivos [14-17].

También es muy útil la síntesis de éteres corona que actúen como conmutadores. Ese mecanismo de transformación es de gran ayuda a la hora de crear dispositivos nuevos para la detección y separación controladas. Los primeros mecanismos de conmutación controlada con éteres corona aparecieron en 1995. Un ejemplo es el mecanismo controlado por fotoinducción de la Figura 1.10 pero también los hay redox, de pH y controlados térmicamente[18].

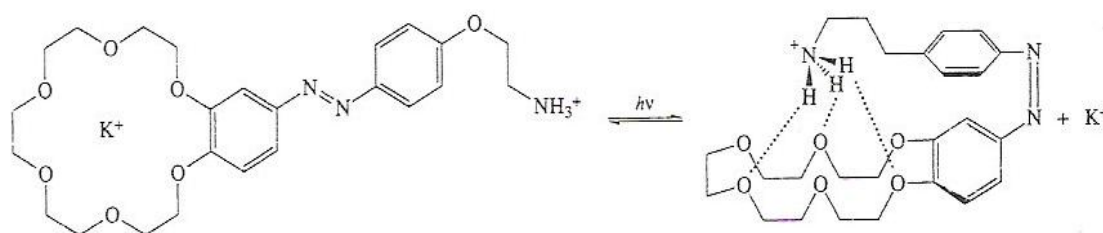


Figura 1.10 Éter corona foto-conmutable

Los éteres corona también pueden formar compuestos iónicos en los que un electrón es el anión. En la Figura 1.11 se puede ver cómo están solvatados los electrones.

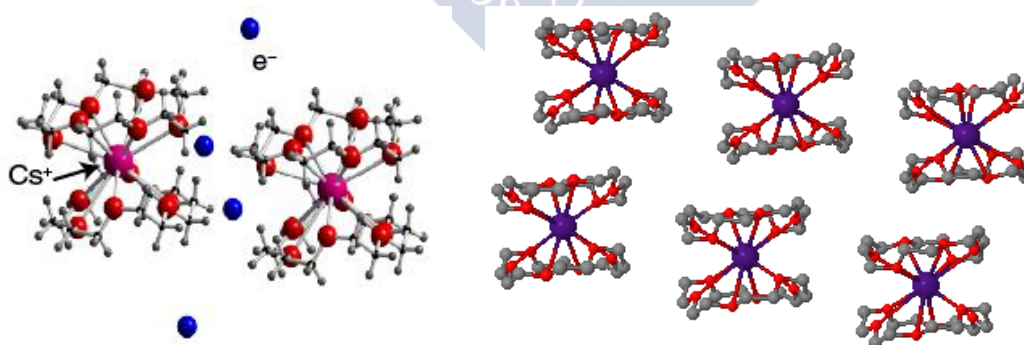


Figura 1.11. Representación del $[\text{Cs}([18]\text{-corona-6})_2]^+\cdot\text{e}^-$. Los electrones en el diagrama de arriba representan regiones donde la densidad electrónica está en un máximo[19].

Otro ejemplo interesante de este tipo de compuestos es el $[\text{K}([2.2.2]\text{criptando})]^+\cdot\text{e}^-$ que se forma en la reacción entre el [2.2.2]criptando con el potasio en dietil éter a -50°C . La estructura de rayos X del cristal muestra que los cationes $[\text{K}([2.2.2]\text{criptando})]^+$ están separados por grandes cavidades en forma de pesa pera? en las que residen pares de electrones (Figura 1.11).

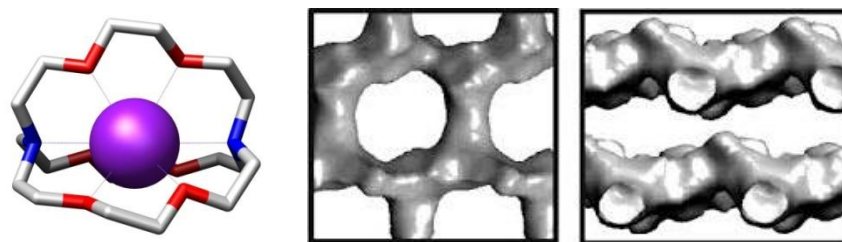


Figura 1.11. Estructura de los canales formados por el criptando [19]

En el campo de la medicina, los éteres corona se usan en análisis clínico como agentes terapéuticos y de diagnóstico[20]. El análisis clínico implica la identificación y la monitorización continua de especies de importancia médica en la sangre o en otros fluidos corporales. Los éteres corona tiene una mayor aplicación en este campo en electrodos selectivos para uso médico. Los éteres corona se han usado como agentes de diagnóstico en el cuerpo humano para ayudar a localizar un tumor por MRI (las siglas en inglés de "Magnetic Resonance Imaging"). También se han utilizado con éxito como administradores de agentes terapéuticos para ayudar a eliminar toxinas del cuerpo humano o para ayudar a curar los tejidos enfermos.

Alguna de las otras áreas en las que los éteres corona encuentran aplicación incluyen la industria de semiconductores, reactivos lantánidos de desplazamiento, y cristales líquidos.

La investigación en este campo debería conducir a la obtención de nuevos compuestos que podrían superar los límites de los diseños que la naturaleza en su evolución ha alcanzado. El haber utilizado algunos macrociclos de origen natural para el entrecruzamiento de resinas no naturales que hemos descrito en los capítulos precedentes es un ejemplo añadido a lo que se está conociendo bajo la denominación de biomimetismo molecular [21].

2.Caracterización por calorimetría diferencial de barrido

En esta parte del trabajo se aborda el estudio de la reacción de curado de la resina epoxi (BADGE, $n=0$) con diferentes éteres corona mediante calorimetría diferencial de barrido. Se trata de ver la idoneidad de estos compuestos como agentes de curado de este tipo de resinas.

Estos compuestos fueron cuidadosa y homogéneamente mezclados a temperatura ambiente con la resina epoxi. Una muestra de esta mezcla (entre 8 y 10 mg) fue introducida en capsulas de aluminio para el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La relación óptima de(BADGE, $n=0$) /éter corona se determinó mediante la ejecución de experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi/agente entrecruzante por el método dinámico.

2.1. Materiales y preparación de la muestra

4-Aminobenzo[15]corona5

El primer éter corona que estudiamos fue el 4-aminobenzo[15]corona5 (Figura 2.1) debido a su sencillez y su capacidad para complejar sodio.

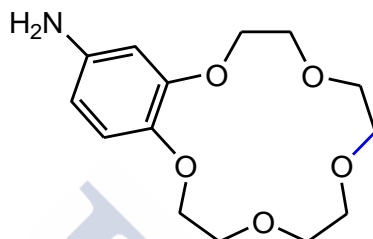
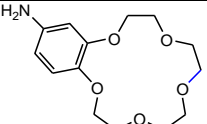


Figura 2.1. Estructura del 4-aminobenzo[15]corona5.

Examinamos la capacidad de extracción de este éter corona para los cationes: Na^+ , K^+ y Cs^+ a través de estudios de extracción de picratos. Esta metodología fue introducida por Frensdorff en 1971 [22] y se emplea con frecuencia para determinar la eficiencia y selectividad en las separaciones de los iones metálicos de nuevos ionóforos macrocíclicos. El anión picrato, que es blando, polarizable y débilmente hidratado, es un contraión adecuado que proporciona unos índices de distribución para iones metálicos frente a tasas de transporte de membrana mayores de lo que hacen los aniones inorgánicos [23] como haluros, NO_3^- , ClO_4^- o SCN^- . Además, el anión picrato es de un color brillante que permite una adecuada determinación espectrofotométrica de concentraciones. Las condiciones que usamos para los experimentos fueron las mismas que las empleadas en el trabajo de Pigge *et al* [24]. Los porcentajes de extracción presentados en la tabla 2.2 son el resultado de una media de tres experimentos.

Tabla 2.2 Porcentajes de extracción de picratos por el 4-aminobenzo[15]C5. Datos obtenidos a 25°C usando como fase orgánica CH_2Cl_2 [25].

4-aminobenzo[15]C5	[C](mM)	% Extracción		
		Na^+	K^+	Cs^+
	3.6	69±0.5	51±0.5	39±0.5

3 ml de una disolución del derivado de éter corona en diclorometano se agitaban durante una hora a 25°C con 3 ml de una disolución acuosa de ácido pícrico (7.5×10^{-5} M) en 0.11 M del hidróxido alcalino correspondiente. Transcurrido ese tiempo se medía la capacidad de extracción desde la fase acuosa (donde está el catión) hasta la fase orgánica (donde está el éter corona) mediante medidas de la absorbancia a 356 nm. El porcentaje de extracción se calcula como: $([A_0 - A]/A_0) \times 100$ donde A_0 y A son las

absorbancias de las disoluciones acuosas del picrato metálico antes y después de la extracción respectivamente [26].

En la Figura 2.2 se puede ver el punto de fusión característico del 4-aminobenzo[15]C5.

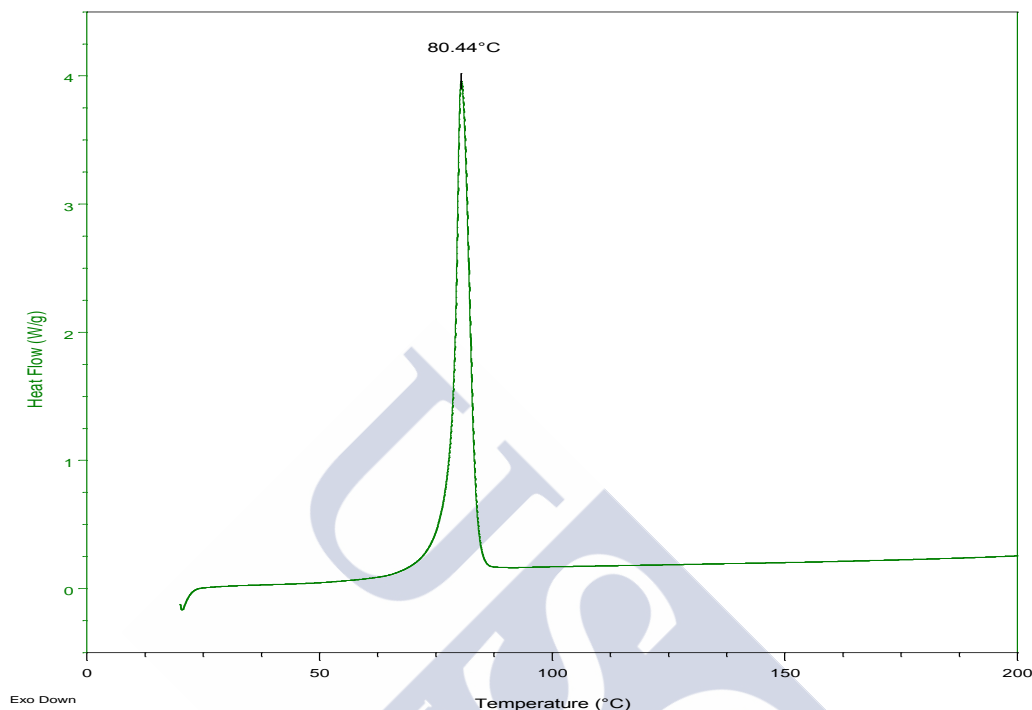


Figura 2.2. Ensayo dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$) comercial.

Diaza-18-corona-6

Cerca de la mitad de los compuestos macrocíclicos sintetizados contienen átomos de nitrógeno en el macrociclo. Estos azaéteres corona forman complejos más fuertes que los macrociclos que solo contienen átomos de oxígeno, especialmente con los metales de transición. Muchos azaéteres corona forman complejos con aniones [27-28]. Como tienen disponibles esas dos aminas secundarias dentro del macrociclo se pueden funcionalizar por esos centros de ligadura adicionales, incluyendo cromogénicos, grupos ionizables, y la construcción de ligandos más complicados tales como los criptandos y criptohemiesferandos [29].

La preparación de azaéteres corona normalmente va acompañada de un proceso de policondensación lo que hace disminuir el rendimiento de la reacción considerablemente. Para eliminar o prevenir la policondensación se utilizan: i) reacciones en condiciones de alta dilución, ii) procesos de alta presión y iii) síntesis con patrón o molde. Las reacciones en condiciones de alta dilución [30-31], fueron el primer método usado para preparar macrociclos derivados de amida los cuales se reducen a continuación a diazaéteres corona.

Hemos escogido como agente reticulante el 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano por su capacidad para complejar plata (Figura 2.3).

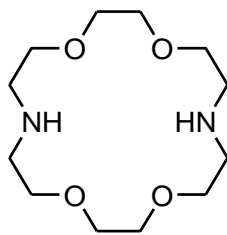


Figura 2.3. Estructura del 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano

Cuando se cambian los átomos de O por N o S se produce un descenso en la constante de complejación de los iones de los metales alcalinos y, en cambio, un aumento de la misma para los iones de los metales de transición como por ejemplo Ag^+ (Figura 2.4). Este hecho se puede explicar mediante la teoría ácido-base duro-blando[32] (HSAB, de **H**ard **S**oft **A**cid **B**ase), que predice una mejor interacción entre los átomos de oxígeno y los iones metálicos alcalinos, todos de carácter duro, así como la de los átomos de azufre y nitrógeno con iones de metales de transición, en este caso todos de carácter blando.

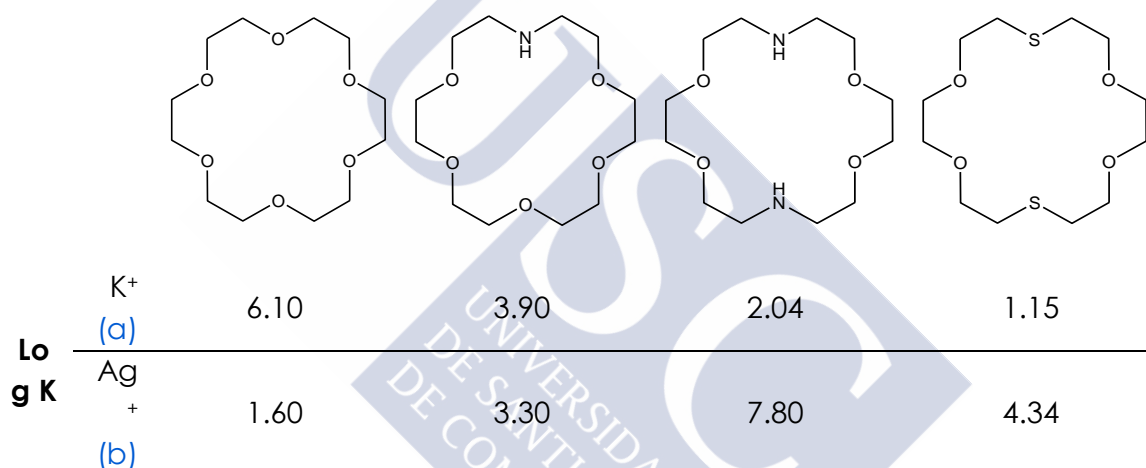


Figura 2.4. Variación de la constante de complejación al variar el tipo de átomos donantes [33].

También realizamos estudios de complejación con este éter corona siguiendo el mismo método explicado para el reactivo anterior. Obtuvimos un porcentaje de extracción del $13 \pm 0.5\%$ para el sodio y del $57 \pm 0.3\%$ para el potasio (media de 3 experimentos). En vista de los resultados y teniendo en cuenta la Figura 2.4 probamos a complejar plata siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

Se añadió nitrato de plata (0,2 mmol) en etanol caliente (10 ml) lentamente al macrociclo (0,2 mmol) en etanol caliente (10 ml). La mezcla se agitó con calentamiento durante 30 min. La solución se filtró y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se formaron cristales incoloros del complejo con plata y se recrystalizaron en etanol caliente.

En la Figura 2.5 a) Se muestra el espectro de RMN de ^1H del diaza-[18]-corona-6 y en la Figura 5.5 b) el del diaza-[18]-corona-6 con la plata en su interior. Ambos experimentos fueron hechos en las mismas condiciones y utilizando DSMO-d_6 como disolvente. Se puede observar que en el segundo caso las señales aparecen a desplazamientos muy diferentes, lo que significa que el entorno próximo de esos protones ha cambiado y por lo tanto se podría decir que el diaza-[18]-corona-6 ha

formado un complejo con la plata. Si la plata estuviera en el disolvente y no estuviera dentro del éter corona, esos protones no sufrirían desplazamiento o este sería muy leve. La señal del DMSO sale 2.47 ppm

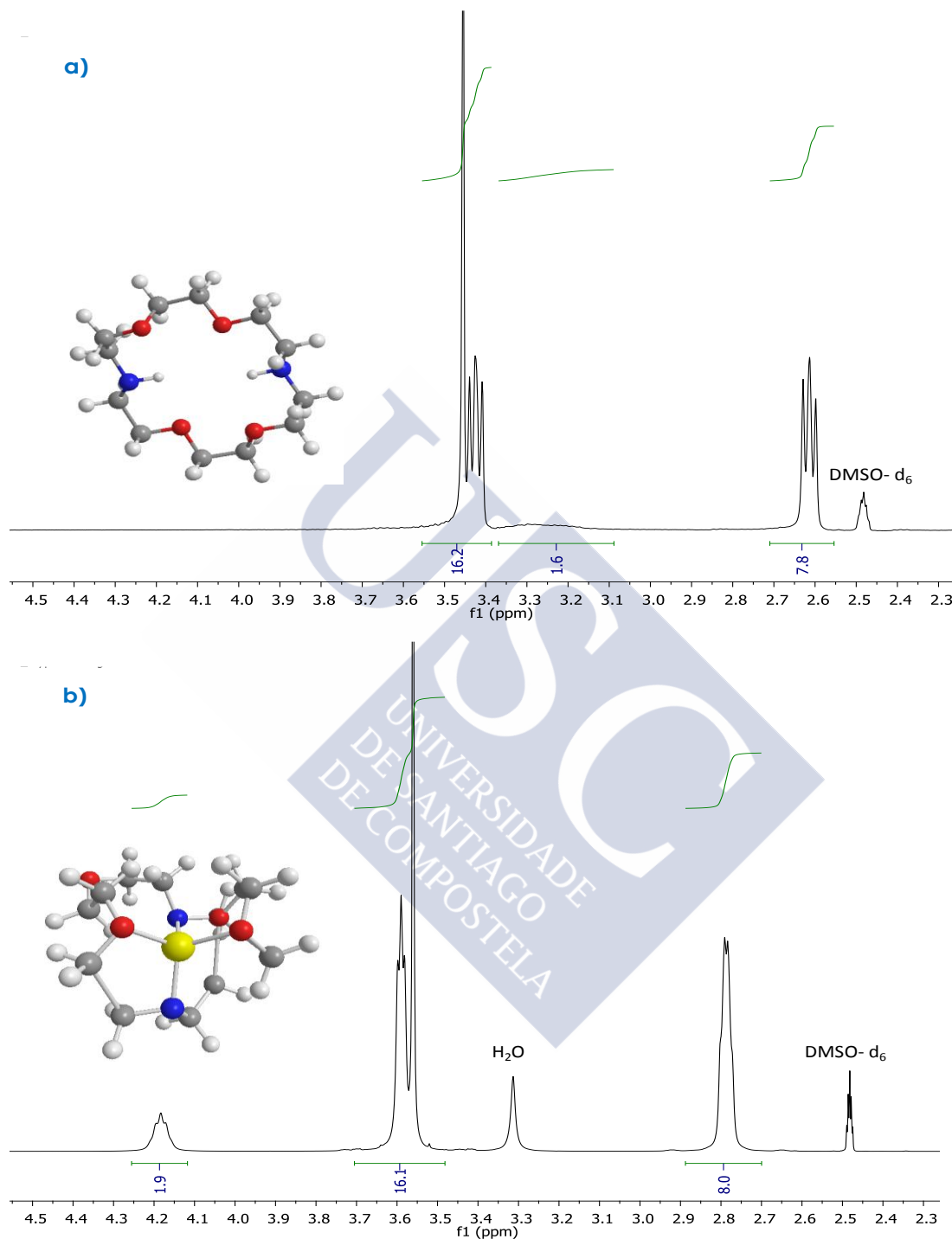


Figura 2.5 Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ a) diaza-[18]-corona-6 y b) Ag-diaza-[18]-corona-6

En la figura 2.6 se puede ver un experimento dinámico del producto comercial 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano de la casa comercial Macrocyclis. Este macrociclo funde a 116.5°C .

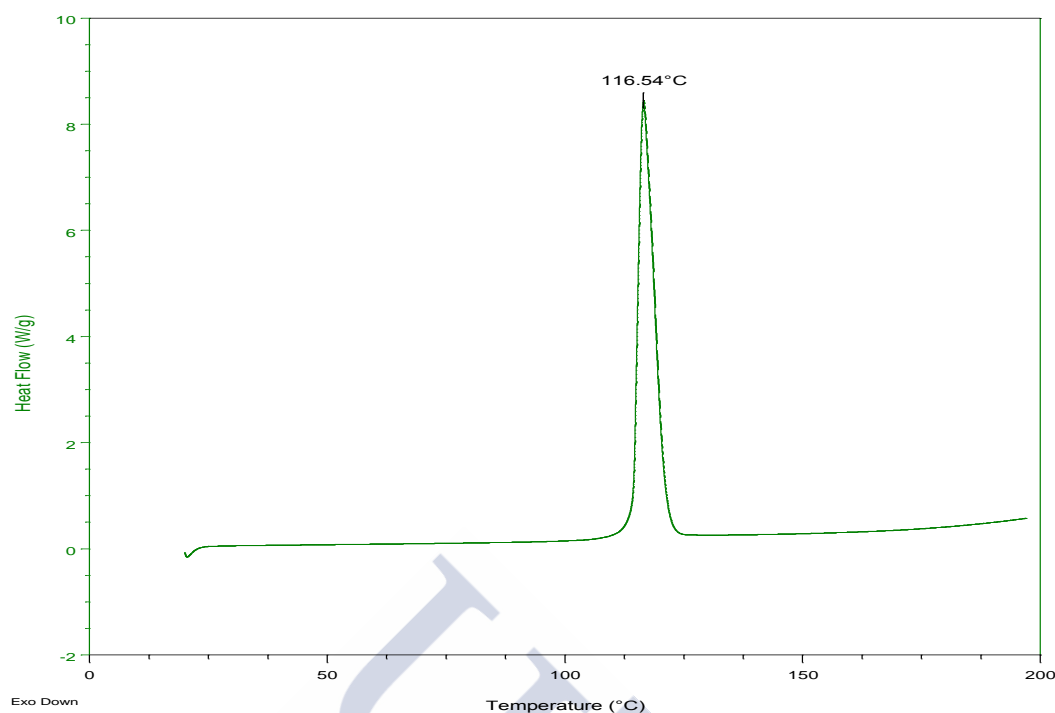


Figura 2.6 Ensayo dinámico para la muestra de 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano comercial.

H₄dota

Hemos elegido este agente reticulante por su capacidad para complejar lantánidos. Los complejos de los iones lantánidos encuentran aplicaciones en muchos campos gracias a sus geometrías de coordinación flexibles, a sus propiedades ópticas únicas y a sus particulares características magnéticas. La mayoría de los lantánidos también presentan propiedades espectroscópicas especiales. Algunos complejos de los lantánidos en disolución acuosa son luminiscentes y presentan bandas de emisión muy estrechas, principalmente en el intervalo del espectro visible y del infrarrojo cercano. Su emisión desde el estado excitado depende de cómo de eficiente pueda ser poblado dicho estado excitado y de cómo puedan minimizarse los mecanismos de relajación no-radiativa[34].

Su naturaleza de ácidos duros de Lewis hace que los iones lantánidos sean particularmente atractivos para ligandos que contengan grupos amida, carboxilato, y heterociclos basados en nitrógeno. Por tanto, la posibilidad de diseñar estructuras con fragmentos orgánicos simples es el punto de partida para desarrollar arquitecturas supramoleculares complejas. Por otro lado, estas estructuras, en comparación con estructuras supramoleculares basadas en metales de transición, son menos frecuentes [18, 35-38]. A pesar de ello, en los últimos años han surgido arquitecturas muy complejas con propiedades fotofísicas realmente interesantes. La variedad estructural de sistemas macrocíclicos que se han diseñado para complejar iones lantánidos es inmensa. Uno de los más conocidos es el H₄dota (ácido 1,4,7,10-tetraacético-1,4,7,10-tetraazaciclododecano) que incorpora grupos acetato. Este sistema, en su forma desprotonada, es capaz de actuar como ligando octadentado enlazándose por los cuatro grupos amina y los cuatro grupos carboxilato, dando lugar a complejos de

lantánidos especialmente estables. La mayoría de los complejos presentan, además, una molécula de agua unida al ion lantánido proporcionando un número de coordinación 9. El $[\text{Gd}(\text{dota})(\text{H}_2\text{O})]^-$ es el principio activo del agente de contraste no-específico *dotarem*® comercializado por primera vez en 1989 en el mercado francés por la casa Guebert (Figura 2.7). El *dotarem*® es uno de los agentes de contraste más utilizados hoy en día en MRI gracias a su aceptable relajatividad y a su elevada estabilidad cinética y termodinámica en condiciones fisiológicas.

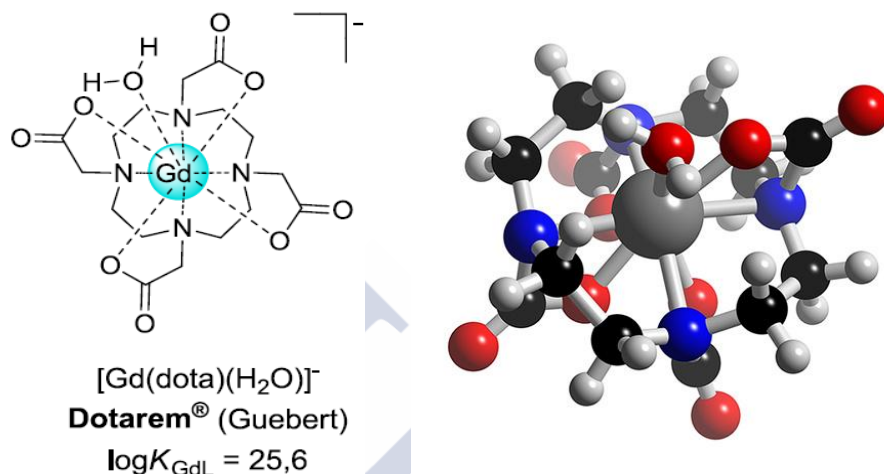


Figura 2.7 Ácido gadotérico, $[\text{Gd}(\text{dota})(\text{H}_2\text{O})]^-$

En la Figura 2.8 se puede ver un experimento dinámico del producto comercial H_4dota de la casa comercial Macrocyclus.

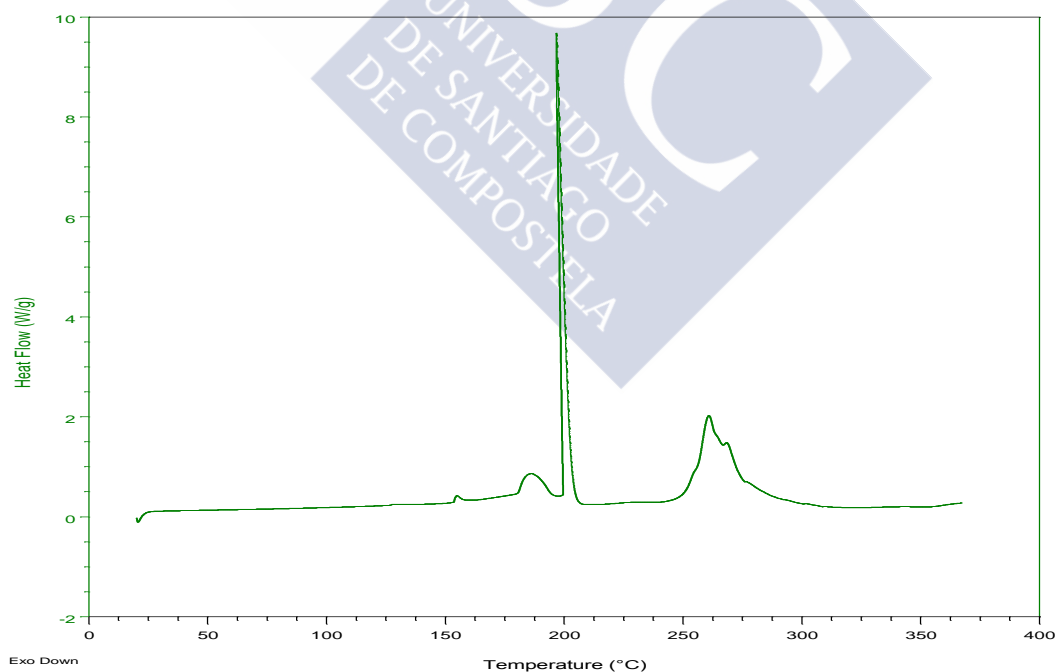


Figura 2.8 Ensayo dinámico para la muestra de H_4DOTA comercial.

H₂odda

En muchos artículos [39-45] se ha señalado a los éteres corona lazo cuyas brazos contienen carboxilatos, como anfitriones selectivos con altas constantes de asociación para una gran variedad de cationes metálicos, incluyendo los de transición, lantánidos y actínidos. Estos éteres corona ionizables poseen la ventaja, sobre otros compuestos corona neutros, de que la extracción o transporte de los cationes metálicos de la fase acuosa no implica la transferencia conjunta del anión a la fase acuosa[46].

Wheeler et al [47] centraron su trabajo en la preparación de éteres corona difuncionalizados con ácidos carboxílicos ya que son altamente selectivos en la formación de complejos de cationes de metales pesados con el objetivo de construir sistemas de extracción en fase sólida. Debido al gran potencial que presentan estos compuestos decidimos escoger uno de ellos como endurecedor de la resina epoxi (BADGE, n=0) (Figura 2.9).

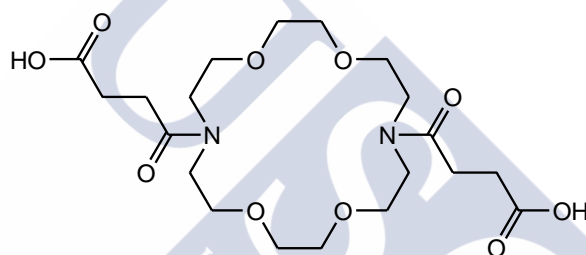
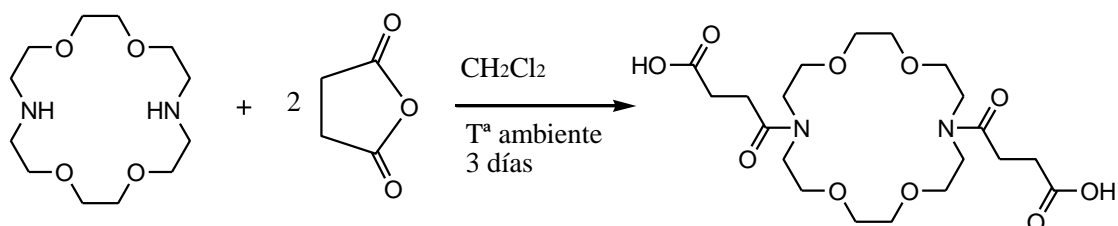


Figura 2.9 Estructura del H₂odda.

Para la síntesis del éter corona dicarboxílico escogimos una de las rutas sintéticas propuestas por Wheeler y colaboradores [47]. La estrategia sintética para unir los brazos al azaréter con la funcionalidad deseada no necesita estrategias para protección de los grupos, y es en un solo paso obteniéndose un buen rendimiento. La metodología para la síntesis de este éter corona implica la reacción del 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano con anhídrido succínico [48-49]. Se produce la apertura nucleófila del anillo del anhídrido por la amina secundaria del éter corona, uniéndose los brazos a través de enlaces amida con la liberación simultánea del ácido carboxílico (Esquema 1). Las ventajas de esta reacción dependen de la solubilidad del producto. El diclorometano es el mejor candidato para ser el disolvente de reacción, ya que el éter corona de partida y el anhídrido se disuelven fácilmente en él mientras que el éter corona difuncionalizado precipita.



Esquema 1 Síntesis no catalizada de éteres corona dicarboxílicos .

Se disolvió anhídrido succínico (0,42 g, 4,20 mmol) y aza-éter corona (0,50 g, 1,91 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL) y se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. Durante este tiempo se formó un precipitado blanco que se filtró y se lavó con CH_2Cl_2 frío. Se secó en la estufa de vacío para dar el producto espectroscópicamente puro. Se utilizó un tubo de cloruro cálcico para evitar humedad durante la reacción. Rendimiento=89%.

Para la caracterización de este compuesto se realizaron experimentos de RMN (Figura 2.10), FT-IR (Figura 2.11) y se calculó el punto de fusión por DSC (Figura 2.12).

En el espectro RMN de ^1H del H_2odda (Figura 2.10) se pueden ver dos tripletes entre 2.39 y 2.95 ppm. Dichos tripletes se corresponden con los protones de los grupos CH_2 de las cadenas laterales enganchadas al nitrógeno del macrociclo. El resto de la molécula se encuentra en el intervalo comprendido entre 3.42 y 3.63 ppm, aunque uno de los tripletes anteriormente mencionados cae debajo del disolvente el resto de las integrales coinciden con el número de protones de la molécula.

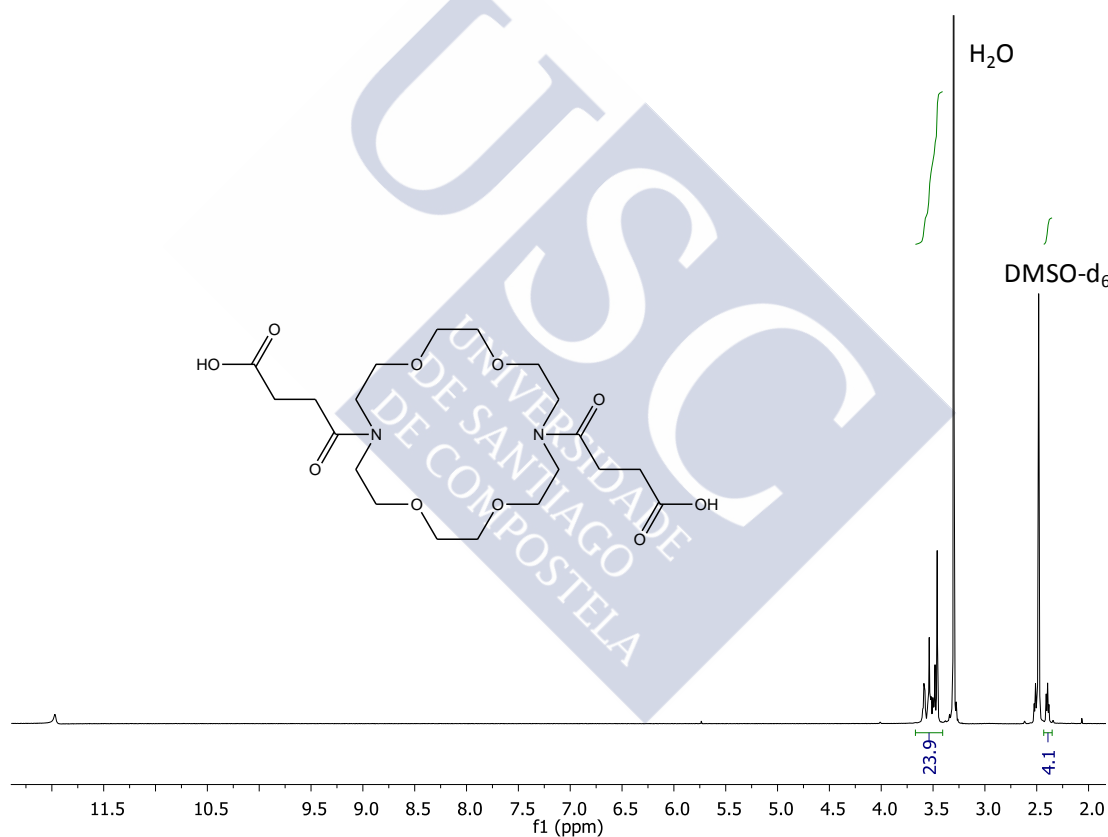


Figura 2.10 Espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ del H_2odda

En el espectro FT-IR del H_2odda Figura 2.11 se pueden ver las bandas asociadas con los modos de vibración del esqueleto del éter: tensión de las distancias de enlace C-O y C-C, flexión de los ángulos C-O-C, y flexión (b), torsión (t) y cabeceo (w) de los grupos CH_2 [5]. Aparte de estas señales también se pueden ver las bandas características de los ácidos carboxílicos [50]: una banda ancha, extendida de 3300 a 2500 cm^{-1} , centrada en 3200 cm^{-1} y con hombros hacia 2700-2500 cm^{-1} . La vibración del carbonilo sale a 1736 cm^{-1} .

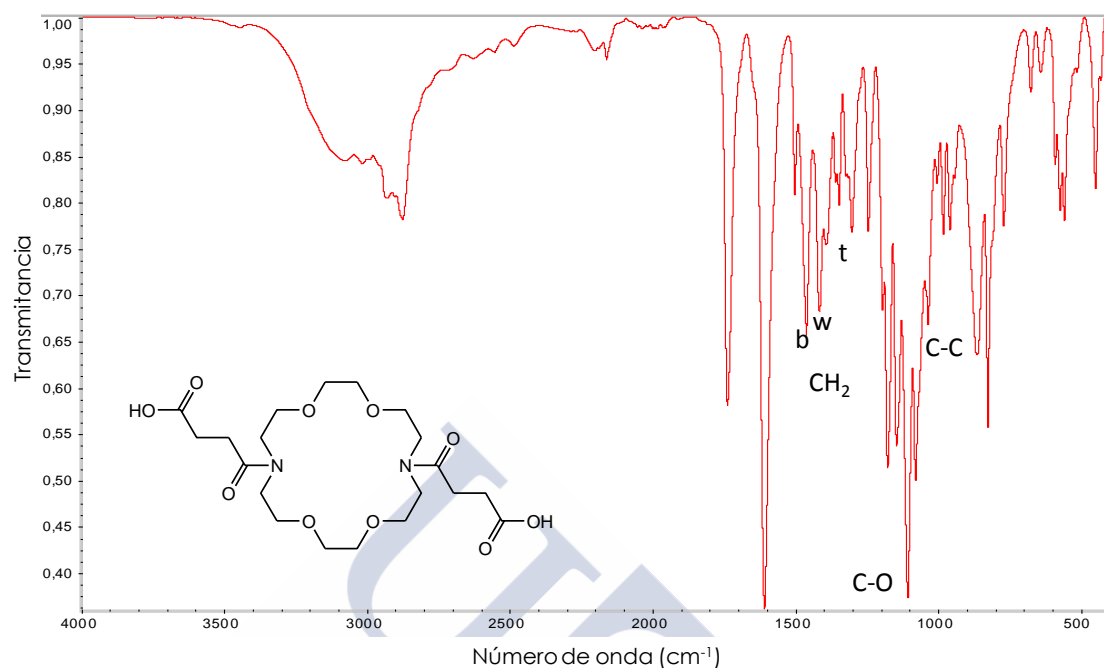


Figura 2.11. Espectro FTIR del H₂odda.

En la Figura 2.12 se puede ver que el H₂odda funde a 140°C. Esta señal se corresponde con la señal endotérmica que aparece en el termograma del sistema formado por este endurecedor con la resina epoxi (BADGE, n=0).

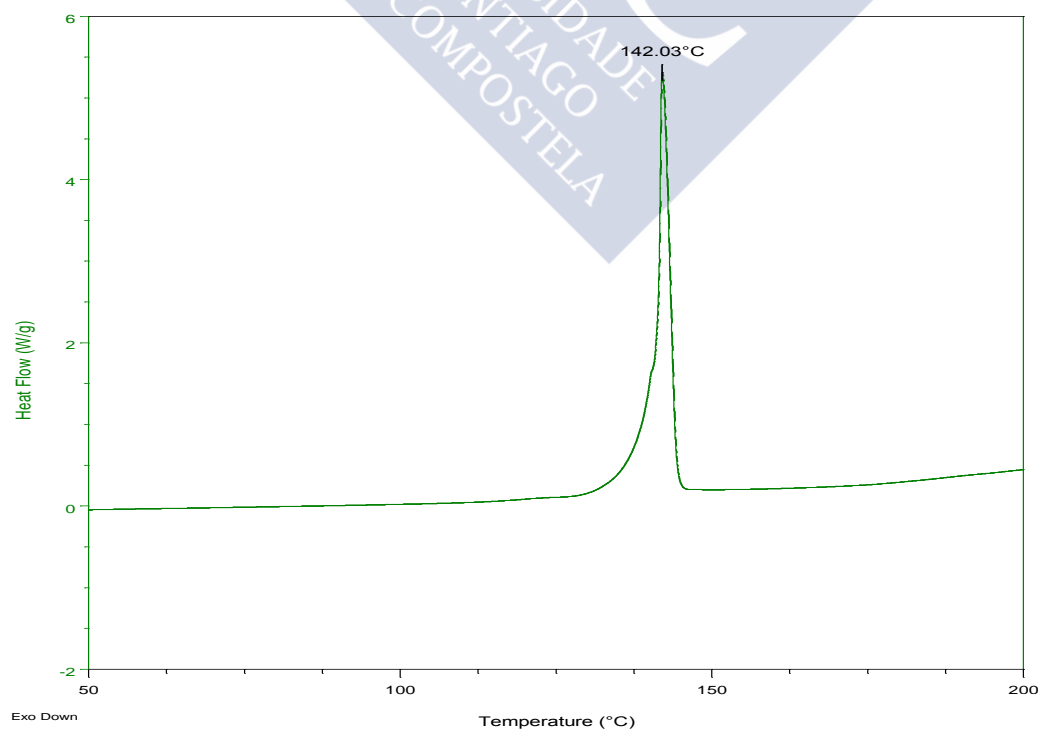


Figura 2.12 Ensayo dinámico del H₂odda.

2.2. Mecanismos de reacción

Como los agentes reticulantes seleccionados en este capítulo para curar la resina epoxi (BADGE, $n=0$) son aminas y ácidos carboxílicos, a continuación explicaremos las reacciones que tiene lugar en el curado con aminas y haremos un breve repaso de las que ocurren en presencia de ácidos carboxílicos.

Las reacciones entre un grupo amino y uno epoxídico necesitan la presencia de un catalizador, el grupo (OH). Los grupos hidroxilo pueden ser generados en el transcurso de la reacción o también pueden estar presentes al inicio de la reacción en forma de impurezas (humedad). Las reacciones que pueden tener lugar en el proceso de curado se ilustran en la Figura 2.13.

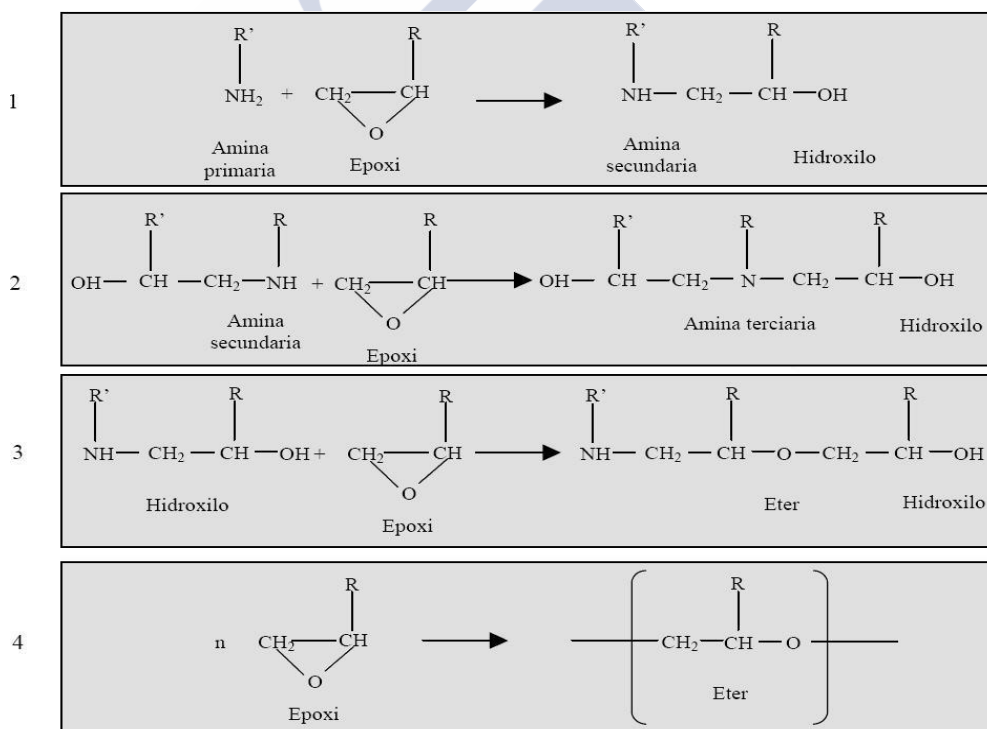


Figura 2.13. Reacciones del grupo epoxi.

La primera corresponde a la reacción entre una amina primaria y un anillo epoxi para producir una amina secundaria y un grupo hidroxilo. La amina secundaria, formada en esta primera reacción, puede reaccionar con un nuevo grupo epoxi para dar lugar a una nueva amina, esta vez terciaria, y un nuevo grupo hidroxilo. Los grupos hidroxilos, que sirven como catalizadores, son generados en esas dos reacciones.

La tercera reacción, tiene lugar entre un anillo epoxi y un grupo hidroxilo para formar un enlace éter y un nuevo grupo hidroxilo. Esta reacción epoxi-hidroxilo es más lenta que la reacción epoxi-amina y llega a ser importante solamente cuando el curado se realiza a altas temperaturas o cuando hay un exceso de epoxi con respecto a la amina [51].

Incluso sin la presencia de aminas reactivas puede aparecer una cuarta reacción. Las resinas epoxi pueden reaccionar consigo mismas si la temperatura es suficientemente alta. Esto se atribuye a una reacción de homopolimerización que puede ser iniciada por posibles impurezas presentes en la resina o por aminas terciarias, no reactivas. Esta situación es difícil de alcanzar a menos que se utilicen catalizadores específicos.

En capítulos precedentes ya hemos ilustrado el hecho de que en las reacciones no catalizadas del grupo epoxi con un grupo carboxilo se forman cuatro productos de reacción [52] (Figura 2.14). Aquí haremos un breve recordatorio. En función de la apertura del anillo oxirano se pueden formar dos ésteres de reacción diferentes [53]. Uno es el éster del grupo hidroxilo primario, y el otro es el éster del grupo hidroxilo secundario (Esquema 1). La reacción no se detiene aquí. Con los grupos epoxi de tipo éter de glicidil, las temperaturas de reacción llegan a ser lo suficientemente altas como para que también se produzca la esterificación del producto de reacción del Esquema 1, llevándose a cabo la reacción completa del producto (Esquema 2). Además los grupos hidroxilo (mostrados en el esquema 1) también pueden reaccionar con los grupos epoxi conduciendo a la formación de éteres (Esquema 3). El agua formada (Esquema 2) también puede conducir a la hidrólisis del grupo epoxi. La formación de grupos éter (Esquema 3) ocurrirá sólo cuando tengamos un exceso de grupos epoxi.

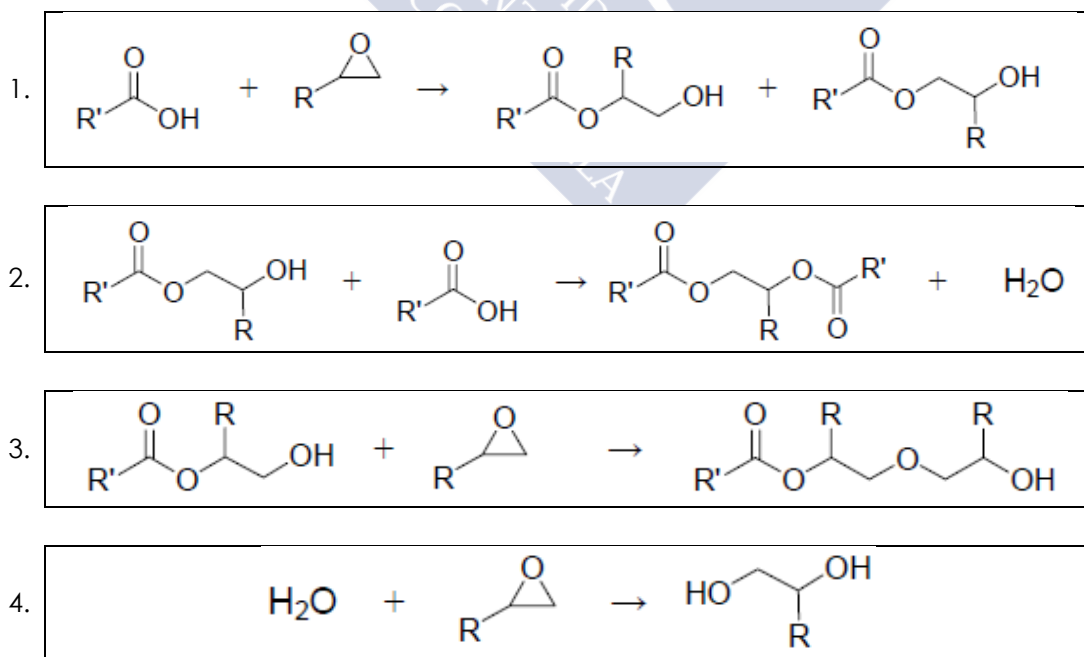


Figura 2.14. Reacciones del grupo epoxi.

2.3. Interpretación de las curvas calorimétricas

Los experimentos dinámicos de los polímero (BADGE, $n=0$)/éter corona se pueden ver en la Figura 2.15. El termograma correspondiente al sistema epoxi entrecruzado con el 4-aminobenzoétercorona 15C5 (a) muestra un pico endotérmico a la temperatura de 64°C lo que significa que el éter corona se funde y luego reacciona con el epoxi a 170°C con una entalpía de formación de la red de 300.2 J g⁻¹. Los sistemas con los éteres corona diaza (b) y (d) se encuentran en una situación muy similar con una señal endotérmica a 97° y 134°C respectivamente, que se corresponden con la temperatura de fusión del éter dentro de la resina ,y otra señal exotérmica a la temperatura de 135 y 162°C con unas entalpías de reacción de -319.0 y -221.1 J g⁻¹, respectivamente. El termograma (c) muestra una única señal exotérmica a 211°C con una entalpía de 355.3 J g⁻¹. Como ya habíamos comentado la reacción entre un grupo epoxi y un ácido carboxílico ocurre a temperaturas muy superiores a las que lo hacen las reacciones con aminas.

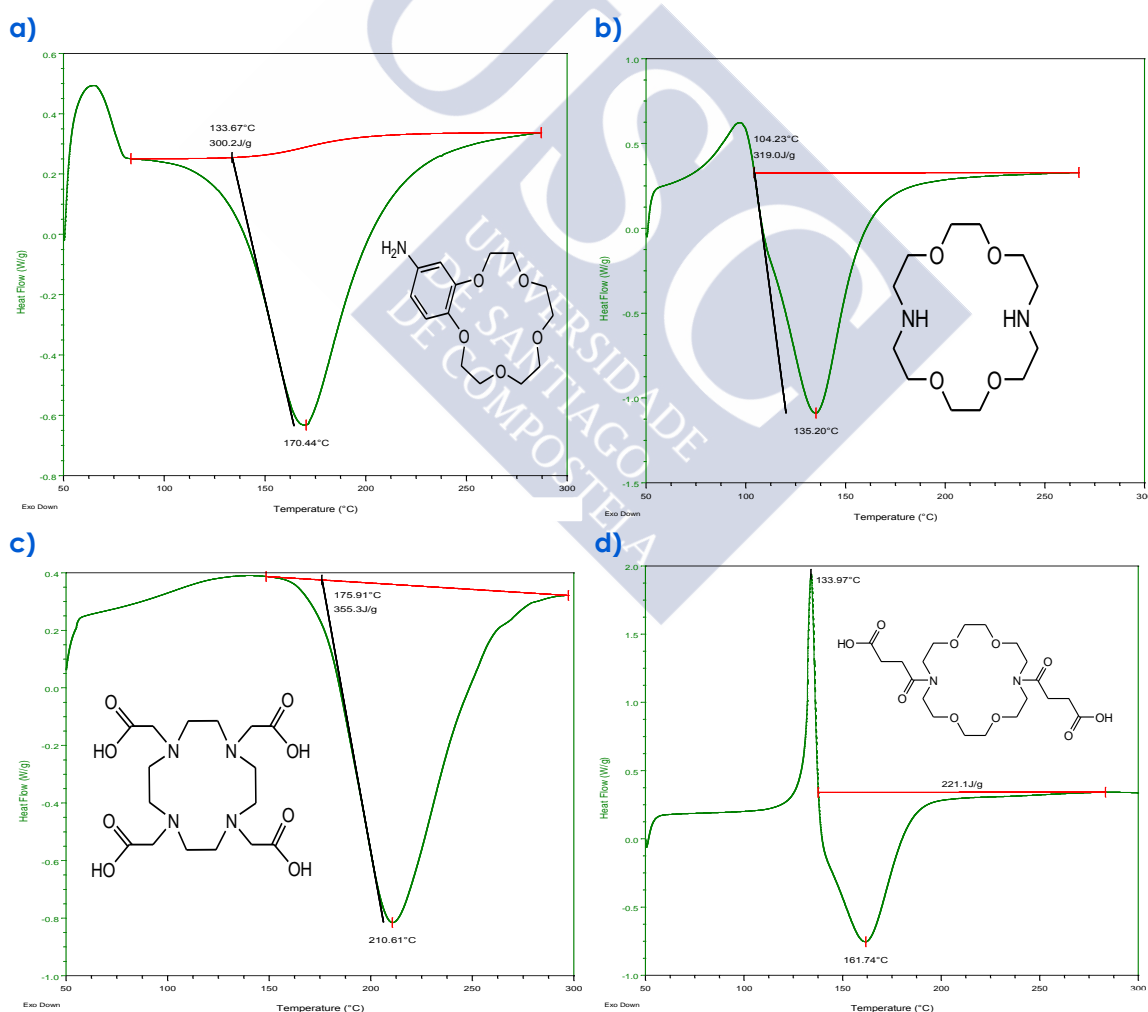


Figura 2.15 Ensayos dinámico para la muestra (BADGE, $n=0$)/éter corona: a) 4 aminobenzo 15C5 en proporción 1:1 molar b) diaza 18C6 en proporción estequiométrica d) en proporción 4:1 molar y d) H₂odda en proporción estequiométrica todos ellos a una velocidad de calentamiento de 10 °C /min.

La Tabla 2.4 muestra algunos de los resultados obtenidos para la entalpía de reacción a diferentes proporciones de los reactivos. Como se puede observar el máximo cambio de entalpía para todos los sistemas, excepto el formado por la resina epoxi con el H₄dota, corresponde a una relación estequiométrica, ya que a partir de este valor las entalpías de reacción disminuyen al ir aumentando la proporción de epoxi en la mezcla. En el caso del H₄dota el comportamiento es similar al observado en el primer capítulo para la hemina, ya que aparecen dos posibles mecanismos de reacción (esterificación y eterificación). Esto está directamente relacionado con la preparación de la muestra ya que en este sistema estamos trabajando fuera de la estequiometría (con exceso de epoxi).

Tabla 2.4. Experimentos de curado a diferentes proporciones de epoxi / agente de curado por el método dinámico

Endurecedor	(BADGE, n=0)/Éter corona	ΔH_r (J g ⁻¹)	T _g (°C)
Aminobenzo 15c5	1:2	-221.3	89.1
	1:1	-303.6±5.2	
	2:1	-198.8	
Diaza 18C6	1:1	-314±10	---
	2:1	260.2	
	4:1	147.1	
H ₄ dota	2:1	269.6	75.8
	4:1	358.2±8.8	81.3
H ₂ odda	3:1	112.2	---
	2:1	135.9	
	1:1	213.9±5.9	

La T_g observada es también una función de la estequiometría de la reacción ya que diferentes cantidades de éter corona implican diferentes densidades de reticulación. Un contenido de éter corona reducido da lugar a una estructura más lineal (T_g menor), mientras que mayores contenidos de éter corona llevan asociados un aumento de la T_g. Por tanto la T_g corrobora la elección de la proporción estequiométrica como proporción óptima para estos sistemas epoxídicos.

3.Caracterización de las curvas TGA

Otro de nuestros objetivos planteados fue estudiar cómo afectaba a la estabilidad térmica de la resina la utilización de estos macrociclos, y para ello hemos seleccionado los sistemas que forman el H₄dota y el H₂ODDA con el (BADGE, n=0).

La Figura 3.1 presenta las curvas TGA del (BADGE n=0), el H₄dota, y el sistema formado por ambos. Se puede observar que todas las muestras sufrieron una pérdida de peso notable en el rango de temperatura estudiado.

La resina epoxi se descompone a una temperatura de 336°C, mostrando una curva de TGA simple. Sin embargo, el H₄dota muestra tres etapas de pérdida de peso con un perfil típico de descomposición multietapa, donde los productos intermedios

no son estables. La temperatura de cada etapa puede ser claramente reconocida. El primer escalón, que aparece a 100°C, se corresponde con un porcentaje de pérdida de peso del 8%. Esta etapa de descomposición podría estar relacionada con la volatilización de pequeñas moléculas, y/o la evaporación de agua residual absorbida [54]. Posteriormente ocurre la descomposición del éter corona que comienza en aproximadamente 270 °C. Esto se puede estar asociado a la "ruptura" de la fracción orgánica del H₄dota [55]. Mientras que el sistema epoxídico (BADGE, n=0)/H₄dota exhibe una notable estabilidad térmica hasta 394°C. A dicha temperatura se pierde el 60% de la masa del material. A 900°C queda un residuo del 11%.

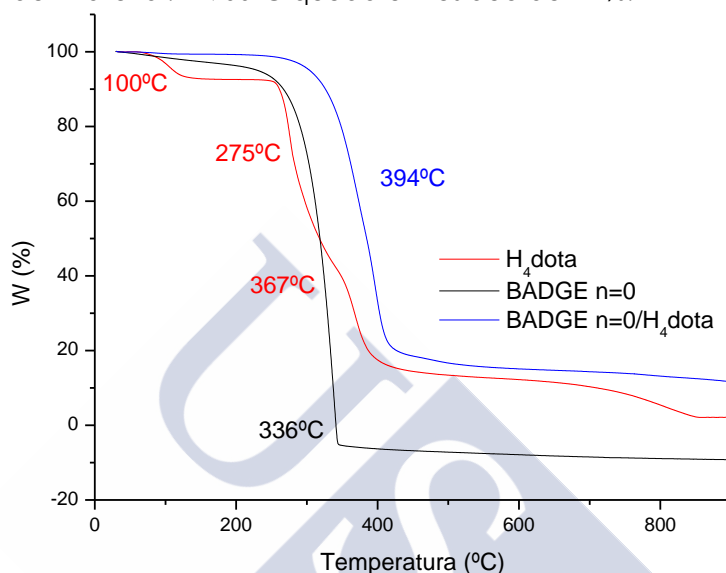


Figura 3.1 Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico BADGE, n=0/H₄dota y de los productos de partida a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

El monómero H₂odda muestra dos etapas de descomposición térmica (Figura 3.2). A la primera le corresponde una pérdida de peso del 18%. En el punto de inflexión de la segunda etapa, a 398°C, el porcentaje de pérdida de peso es del 60%. Sin embargo, el sistema epoxídico (BADGE, n=0)/H₂odda se mantiene térmicamente estable hasta la temperatura de 393°C, mostrando un perfil típico de descomposición en una sola etapa. A dicha temperatura el porcentaje de pérdida de peso es del 55%. Cuando se alcanzan temperaturas en torno a 900°C se obtiene un residuo del 8%.

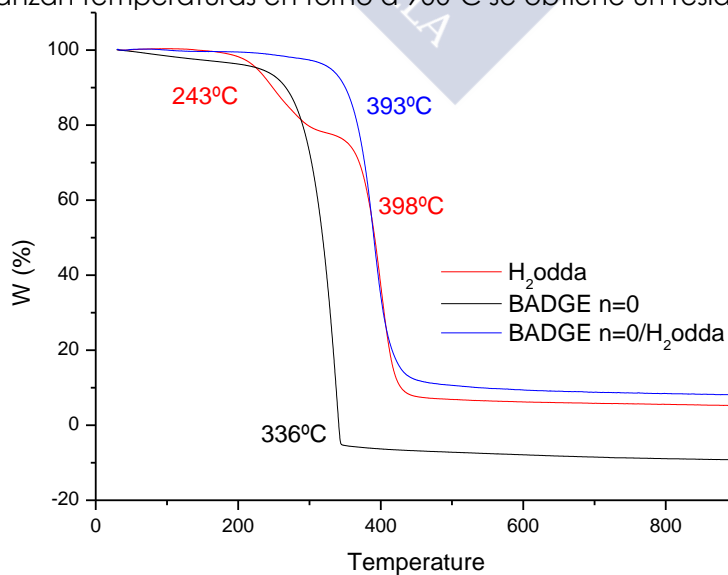


Figura 3.2. Curvas termogravimétricas del sistema epoxídico (BADGE, n=0)/H₂odda y de los productos de partida a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

4. Estudio cinético de la reacción de curado mediante DSC

En este apartado describimos el análisis cinético desde el punto de vista isotérmico y dinámico.

4.1. Métodos isotérmicos

Método isoconversional

Este método no requiere el conocimiento de la ecuación de velocidad $f(\alpha)$, ya que únicamente presupone que, para un grado de conversión determinado, el proceso reactivo presenta el mismo mecanismo, independientemente de la temperatura de curado (para un α determinado $f(\alpha)$ no varía con la temperatura). Con este método isoconversional, se puede determinar la energía de activación para cada grado de conversión y ver si esta se mantiene o no constante a lo largo del proceso reactivo.

Para cuantificar el efecto de la temperatura sobre la velocidad global de polimerización, Dell'Erba y Williams [56] postulan que el consumo de los grupos epoxi puede ser expresado por la siguiente ecuación fenomenológica:

$$dx/dt = kf(x) = A \exp(-E/RT)f(x) \quad (4.1)$$

donde x es la conversión de grupos epoxi, t es el tiempo, y k es una constante cinética global que presenta dependencia con la temperatura donde E simboliza la energía de activación (ecuación de Arrhenius). Esto es, de hecho, una hipótesis cuestionable porque no es obvio que un esquema de reacción tan complejo se pueda reducir a una ecuación cinética tan simple [57]. La validez de esta hipótesis puede corroborarse aplicando un método isoconversional. El tiempo necesario para alcanzar una conversión en particular a una temperatura dada se puede obtener de la ecuación (7.12):

$$\ln t_x = \ln A^{-1} + \ln F(x) + E/RT \quad (4.2)$$

donde $F(x)$ es una función desconocida que depende solo de la conversión (es la integral entre 0 y x de $f(x)^{-1}dx$). Por tanto, si representamos $\ln t_x$ frente a T^{-1} para diferentes conversiones deberíamos tener un conjunto de rectas paralelas. La Figura 4.1 muestra el gráfico obtenido a partir de los datos de los experimentos isoterms que se realizaron a: 130, 120, 110, 100 y 90°C para el sistema formado por el (BADGE, n=0) y

el 4-aminobenzó 15C5; 120, 110, 100, 90 y 80°C para el diaza 18C6; 210, 200, 190, 180 y 170°C para el DOTA y 150, 140, 130 y 120°C para el H₂odda.

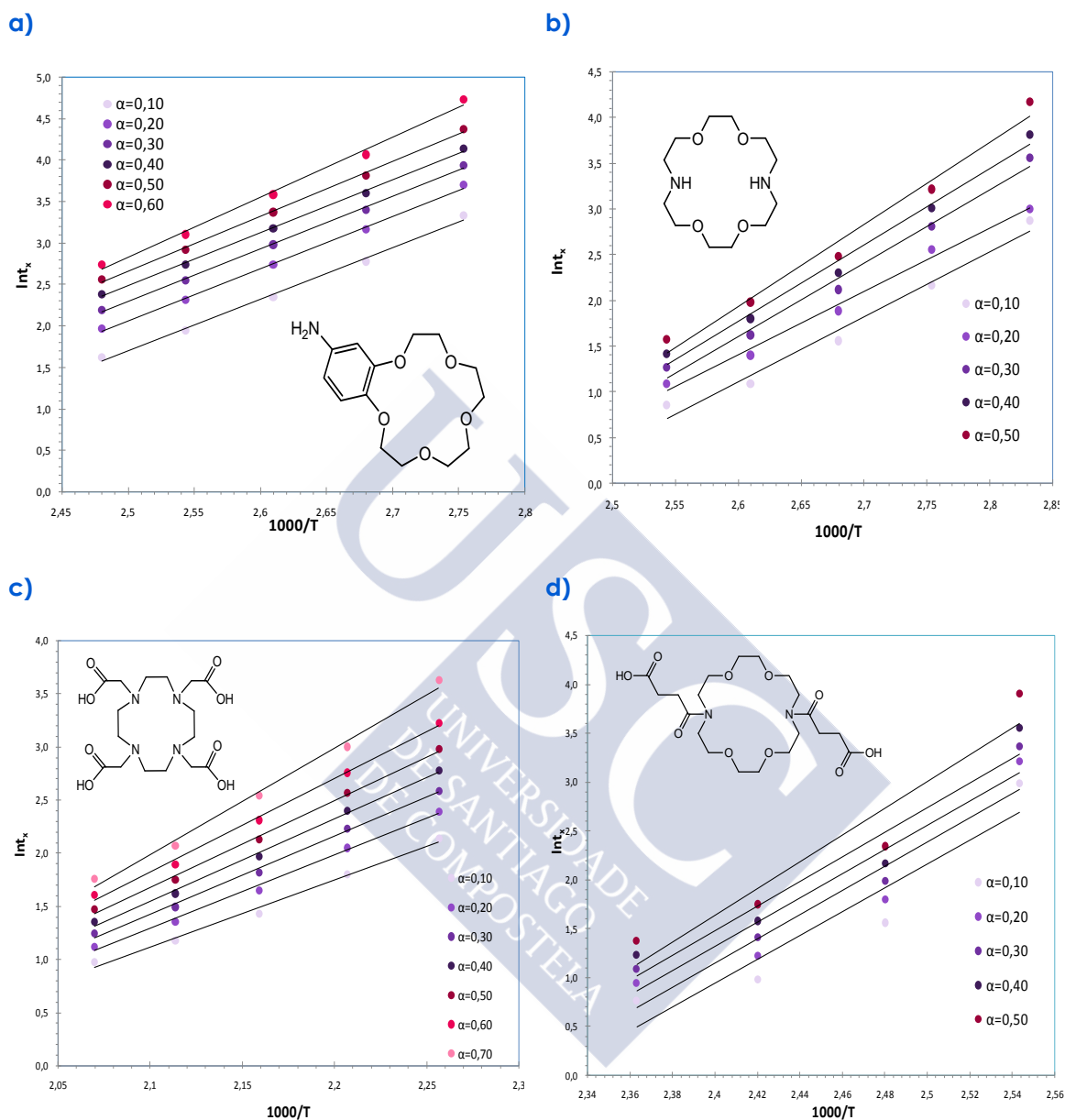


Figura 4.1. Aplicación del método isoconvencional para los sistemas BADGE $n=0$ /éter corona: a) 4-aminobenzó 15C5, b) diaza 18C6, c) DOTA y d) H₂odda

Esto confirma la validez de la ecuación de velocidad fenomenológica dada por la ecuación (4.1) para el sistema (BADGE, $n=0$)/éter corona. Las energías de activación global calculada a partir de la pendiente de las rectas de la Figura 4.1 son: a) $E_a = 54.3 \pm 1.5 \text{ kJ/mol}$, b) $E_a = 65.6 \pm 4.7 \text{ kJ/mol}$, c) $E_a = 65.7 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ y d) $E_a = 105 \pm 24 \text{ kJ/mol}$

4.2. Métodos dinámicos.

En la Figura 4.2 se muestran los termogramas para las muestras curadas dinámicamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Si bien todas las muestras contenían un peso aproximado de 7 mg, los termogramas, a efectos comparativos, se han normalizado, dividiendo la señal calorimétrica por unidad de peso. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la señal de la exoterma se desplaza a temperaturas mayores y se hace más estrecha y profunda, fenómenos ya conocidos y descritos para anteriores sistemas.

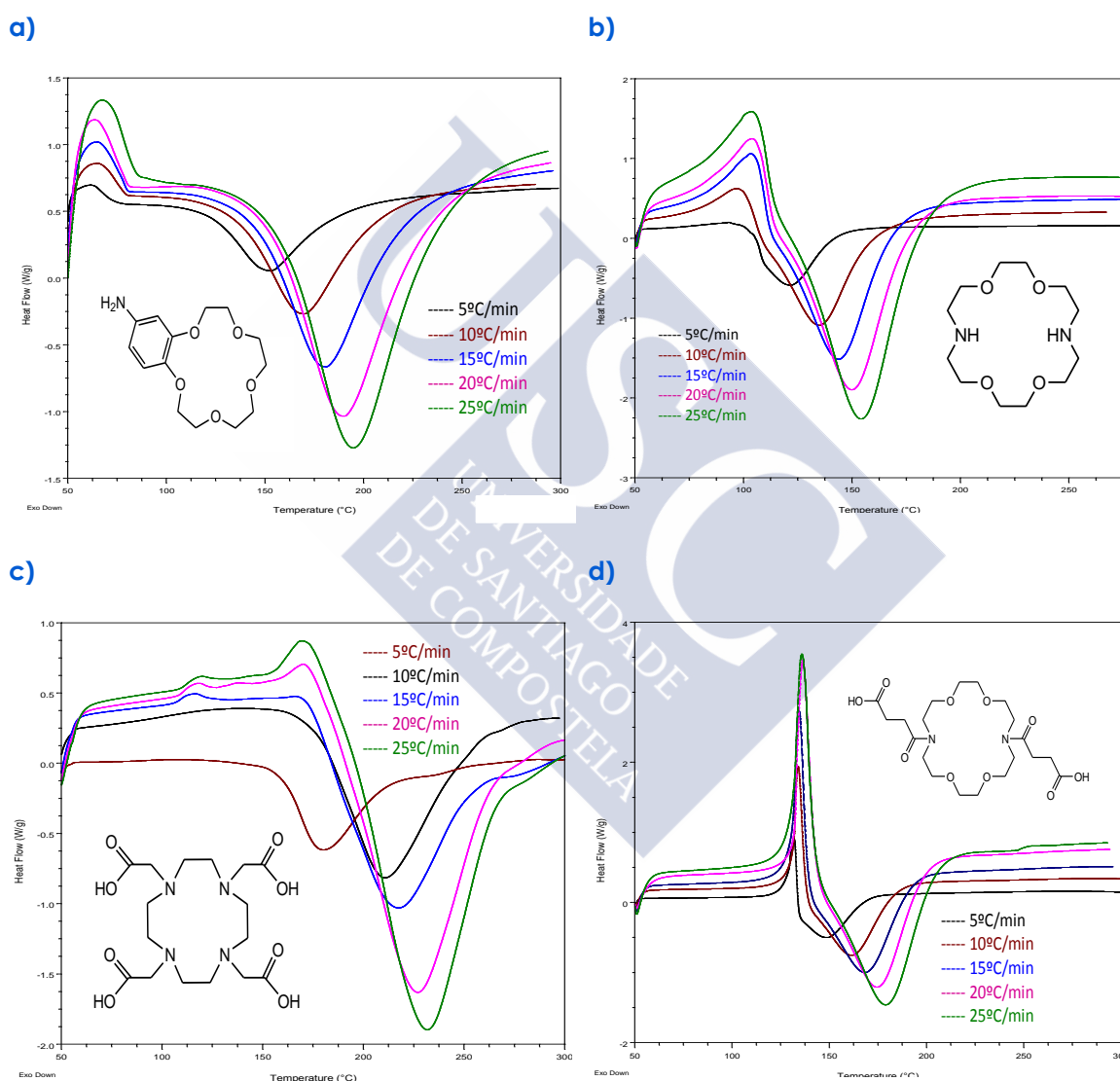


Figura 4.2. Termogramas DSC dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento para los cuatro sistemas estudiados.

Método de Kissinger

A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(\beta T^2)$ frente a $10^3/T$ se puede determinar la energía de activación del proceso de curado. En la Figura 4.3 se muestran las correspondientes gráficas de las que se obtuvieron las energías de activación por este método. Los valores numéricos se insertan en la misma.

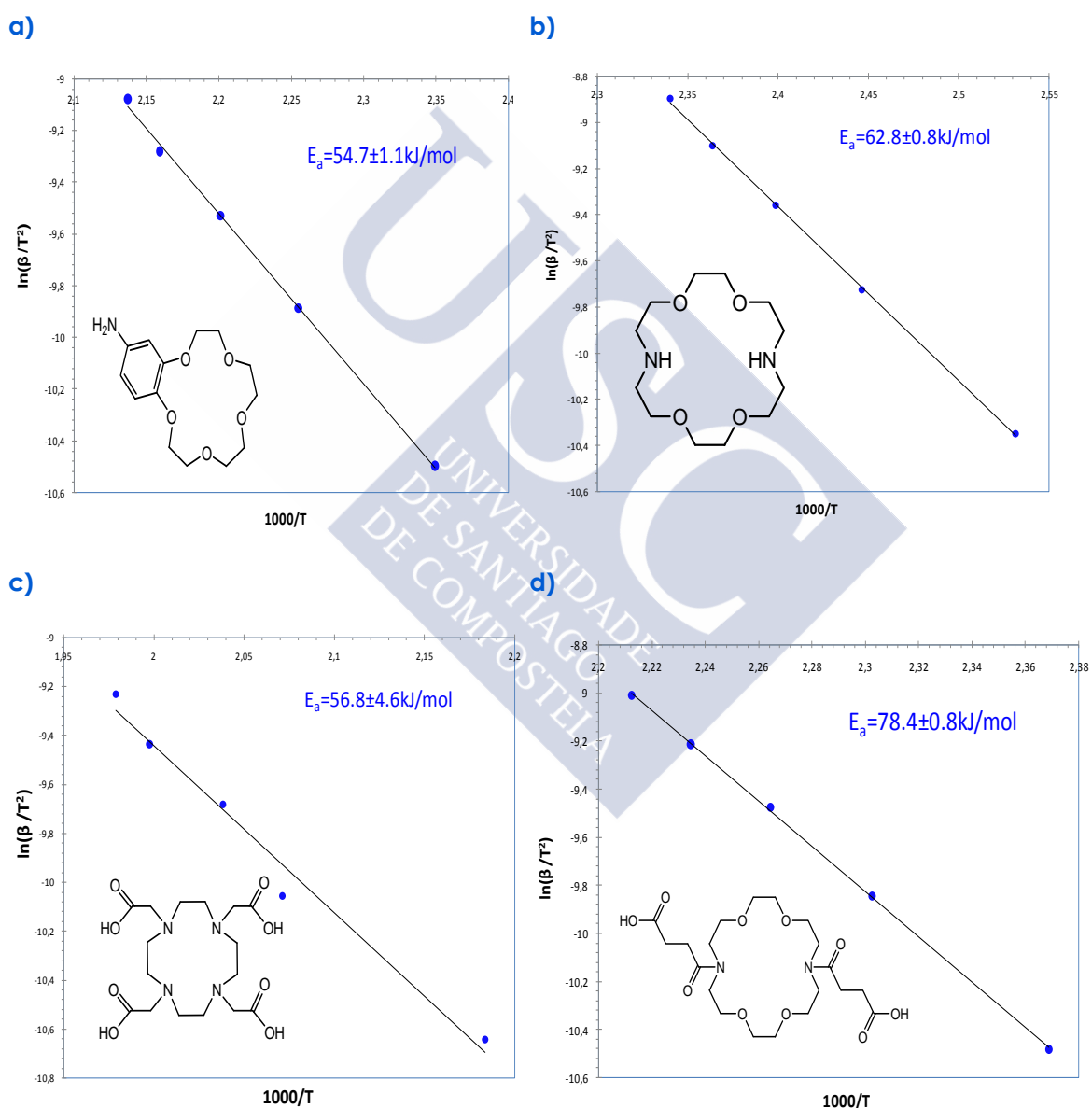


Figura 4.3. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger. Regresión a) $R^2=0.9986$, b) $R^2=0.9996$, c) $R^2=0.9807$ y d) $R^2=0.9996$

Método de Flynn-Wall-Ozawa [58-59]

En la Figura 4.4 se muestran los ajustes a la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa de a las distintas conversiones para los cuatro sistemas estudiados.

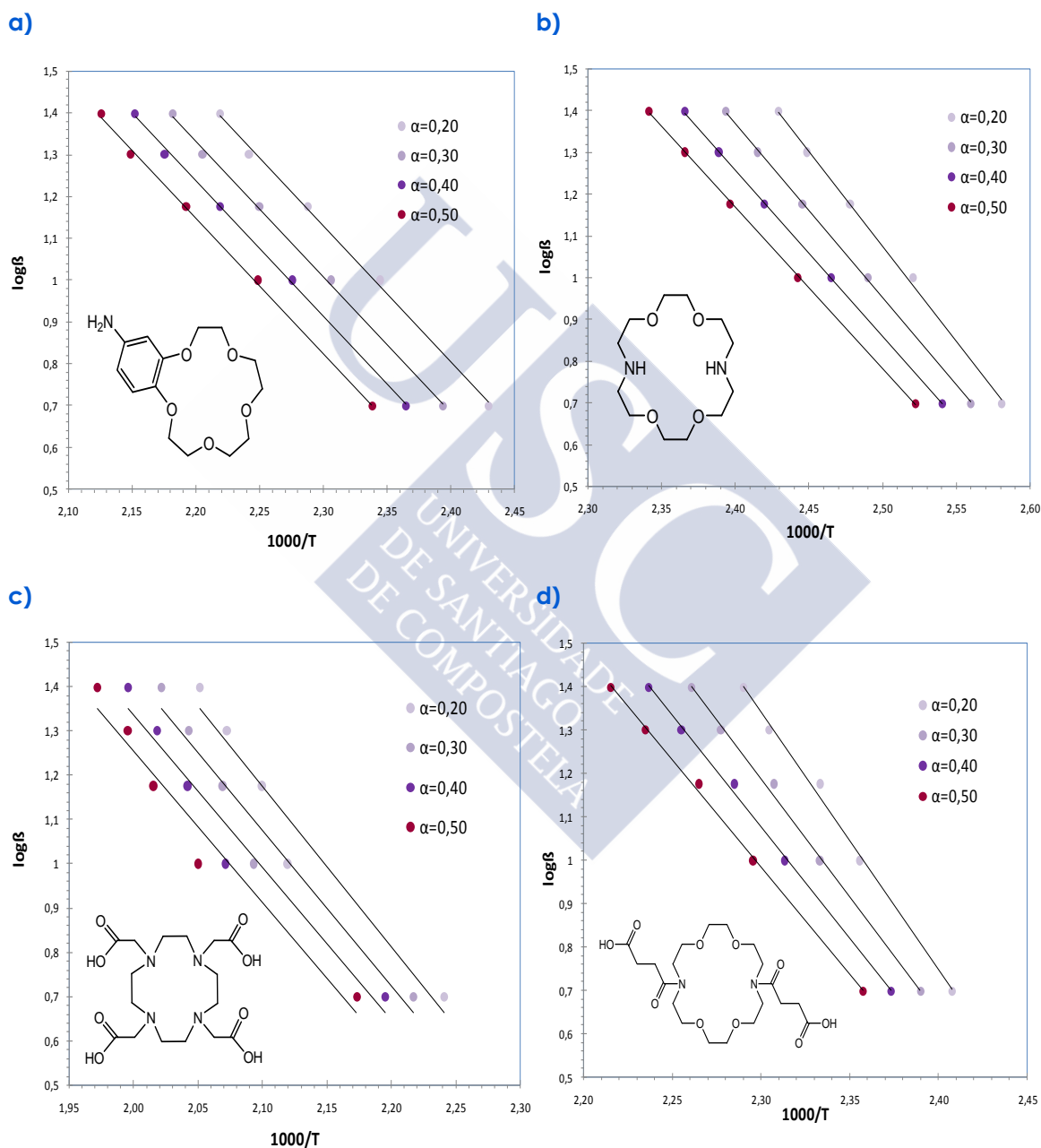


Figura 4.4. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

A partir de los ajustes de la figura anterior pueden determinarse las energías de activación para cada una de las conversiones (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para los cuatro sistemas estudiados

a) BADGE n=0/4aminobenzo 15C5

α	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
0.20	59.2±1.7	0.9976
0.30	59.0±1.3	0.9985
0.40	58.9±1.2	0.9988
0.50	58.9±1.2	0.9988

b) BADGE n=0/diaza 18C6

α	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
0.20	82.7±1.9	0.9984
0.30	76.1±0.8	0.9997
0.40	72.5±0.4	0.9999
0.50	70.3±0.7	0.9998

c) BADGE n=0/ H₄dota

α	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
0.20	66.2±8.7	0.9503
0.30	63.9±8.1	0.9539
0.40	62.7±7.6	0.9582
0.50	62.3±7.4	0.9596

d) BADGE n=0/ H₂odda

α	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
0.20	108.2±4.2	0.9954
0.30	98.6±3.1	0.9969
0.40	93.3±2.4	0.9981
0.50	89.9±2.0	0.9985

Según los datos de la tabla anterior, una conversión del 30% permite obtener el valor de la energía de activación más próximo al obtenido por el método de Kissinger. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es para a) **59.0±1.3 kJ/mol**, b) **75.4±1.0**, c) **63.7±7.9 kJ/mol** y d) **97.5±2.9**. En la Figura 4.4 se observan líneas casi paralelas, lo que indica la aplicabilidad de este método a nuestro sistema en el intervalo de conversiones utilizado [60-61].

Método de Coats-Redfern [62].

La ecuación utilizada para este método es la misma que la que aparece en los capítulos anteriores.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4.3)$$

Para cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido se puede definir una $g(\alpha)$, a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para conversiones comprendidas entre 0.2 y 0.5. Una vez conocidas las funciones $g(\alpha)$ podremos hacer el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación a cada velocidad de calentamiento.

Las Tablas 4.2. (a-e) muestran los valores de estos parámetros para el sistema formado por la resina epoxi BADGE n=0/ 4 aminobenzo 15C5

Tabla 4.2.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^\circ\text{C/min}$.

	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
A2	44.8 ±1.2	0.9986
A3	27.5 ±0.8	0.9983

A4	18.9 ±0.6	0.9979
R1	76.8 ±4.1	0.9944
R2	86.3 ±3.3	0.9971
R3	89.6 ±3.0	0.9978
D1	160.6 ±8.1	0.9949
D2	172.7 ±7.1	0.9966
D3	186.1 ±5.9	0.9980
D4	177.2 ±6.7	0.9971
F1	96.5 ±2.3	0.9988
F2	119.4 ±0.2	1.0000
F3	145.4 ±3.1	0.9991

Tabla 4.2.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	41.8 ±0.7	0.9994
A3	25.5 ±0.5	0.9992
A4	17.3 ±0.4	0.9990
R1	72.2 ±3.2	0.9961
R2	81.2 ±2.4	0.9983
R3	84.3 ±2.1	0.9988
D1	151.7 ±6.4	0.9965
D2	163.1 ±5.4	0.9978
D3	175.8 ±4.1	0.9989
D4	167.4 ±5.0	0.9982
F1	90.8 ±1.4	0.9995
F2	112.5 ±1.0	0.9998
F3	137.1 ±4.1	0.9982

Tabla 4.2.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15$ °C/ min.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	42.0 ±0.7	0.9994
A3	25.5 ±0.5	0.9992
A4	17.3 ±0.4	0.9990
R1	72.7 ±3.3	0.9960
R2	81.7 ±2.4	0.9982
R3	84.8 ±2.1	0.9987
D1	152.7 ±6.5	0.9964
D2	164.3 ±5.5	0.9978
D3	177.1 ±4.2	0.9989
D4	168.5 ±5.1	0.9982
F1	91.4 ±1.5	0.9995
F2	113.3 ±1.0	0.9998
F3	138.0 ±4.1	0.9983

Tabla 4.2.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	43.2 \pm 1.0	0.9989
A3	26.2 \pm 0.7	0.9986
A4	17.8 \pm 0.5	0.9982
R1	74.6 \pm 3.8	0.9950
R2	83.8 \pm 3.0	0.9975
R3	87.1 \pm 2.7	0.9981
D1	156.7 \pm 7.5	0.9955
D2	168.6 \pm 6.5	0.9970
D3	181.8 \pm 5.3	0.9983
D4	173.0 \pm 6.1	0.9975
F1	93.9 \pm 2.0	0.9991
F2	116.3 \pm 0.5	1.0000
F3	141.8 \pm 3.4	0.9988

Tabla 4.2.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	43.0 \pm 0.8	0.9993
A3	26.1 \pm 0.5	0.9991
A4	17.7 \pm 0.4	0.9989
R1	74.4 \pm 3.4	0.9959
R2	83.6 \pm 2.6	0.9981
R3	86.8 \pm 2.2	0.9987
D1	156.4 \pm 6.7	0.9963
D2	168.2 \pm 5.7	0.9977
D3	181.3 \pm 4.4	0.9988
D4	172.6 \pm 5.3	0.9981
F1	93.6 \pm 1.6	0.9994
F2	116.0 \pm 1.0	0.9999
F3	141.3 \pm 4.1	0.9983

Las Tablas 4.3. (a-e) muestran los valores de estos parámetros para el sistema formado por la resina epoxi BADGE n=0/ diaza 18C6.

Tabla 4.3.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	74.2 \pm 3.7	0.9952
A3	47.3 \pm 2.4	0.9947
A4	33.9 \pm 1.8	0.9941
R1	124.1 \pm 9.3	0.9889
R2	138.9 \pm 8.4	0.9927
R3	144.1 \pm 8.1	0.9938

D1	255 ±19	0.9895
D2	274 ±18	0.9919
D3	295 ±16	0.9941
D4	281 ±17	0.9927
F1	155.0 ±7.3	0.9956
F2	190.9 ±4.4	0.9989
F3	231.7 ±1.0	1.0000

Tabla 4.3.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	53.8 ±1.4	0.9987
A3	33.6 ±0.9	0.9985
A4	23.5 ±0.7	0.9982
R1	91.2 ±4.7	0.9946
R2	102.3 ±3.8	0.9972
R3	106.2 ±3.5	0.9979
D1	189.2 ±9.5	0.9950
D2	203.3 ±8.4	0.9966
D3	219.0 ±6.9	0.9980
D4	208.5 ±7.9	0.9971
F1	114.3 ±2.7	0.9989
F2	141.0 ±0.2	1.0000
F3	171.4 ±3.6	0.9991

Tabla 4.3.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	51.3 ±1.0	0.9992
A3	32.0 ±0.7	0.9990
A4	22.3 ±0.5	0.9989
R1	87.4 ±4.1	0.9956
R2	98.0 ±3.2	0.9979
R3	101.7 ±2.8	0.9985
D1	181.6 ±8.2	0.9960
D2	195.2 ±7.0	0.9974
D3	210.3 ±5.6	0.9986
D4	200.2 ±6.6	0.9979
F1	109.5 ±2.0	0.9993
F2	135.2 ±0.8	0.9999
F3	164.4 ±4.3	0.9986

Tabla 4.3.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	50.3 \pm 0.6	0.9997
A3	31.2 \pm 0.4	0.9996
A4	21.7 \pm 0.3	0.9996
R1	85.8 \pm 3.4	0.9969
R2	96.3 \pm 2.4	0.9988
R3	99.9 \pm 2.0	0.9992
D1	178.6 \pm 6.7	0.9972
D2	191.9 \pm 5.5	0.9983
D3	206.8 \pm 4.0	0.9992
D4	196.9 \pm 5.0	0.9987
F1	107.6 \pm 1.2	0.9997
F2	132.8 \pm 1.8	0.9996
F3	161.5 \pm 5.4	0.9977

Tabla 4.3.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	46.9 0.5	0.9998
A3	28.9 0.3	0.9997
A4	19.9 0.3	0.9997
R1	80.3 3.0	0.9972
R2	90.1 2.1	0.9989
R3	93.5 1.7	0.9993
D1	167.5 6.0	0.9974
D2	180.0 4.9	0.9985
D3	194.0 3.4	0.9994
D4	184.7 4.4	0.9989
F1	100.7 0.9	0.9998
F2	124.4 1.9	0.9996
F3	151.3 5.4	0.9975

Las Tablas 4.4. (a-e) muestran los valores de estos parámetros para el sistema formado por la resina epoxi BADGE n=0/DOTA.

Tabla 4.4.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	61.9 \pm 4.2	0.9908
A3	38.8 \pm 2.8	0.9895
A4	27.2 \pm 2.1	0.9880
R1	104.7 \pm 9.7	0.9830
R2	117.5 \pm 9.2	0.9880
R3	122.0 \pm 8.9	0.9894

D1	217 ±19	0.9842
D2	233 ±19	0.9872
D3	252 ±18	0.9900
D4	239 ±19	0.9882
F1	131.3 ±8.4	0.9919
F2	162.3 ±6.4	0.9969
F3	197.6 ±3.7	0.9993

Tabla 4.4.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	60.1 ±2.4	0.9969
A3	37.4 ±1.6	0.9964
A4	26.0 ±1.2	0.9958
R1	102.1 ±6.6	0.9916
R2	114.6 ±5.8	0.9950
R3	119.0 ±5.4	0.9959
D1	212 ±13	0.9923
D2	228 ±12	0.9943
D3	246 ±11	0.9961
D4	234 ±12	0.9950
F1	128.1 ±4.7	0.9973
F2	158.3 ±1.9	0.9997
F3	192.5 ±1.7	0.9998

Tabla 4.4.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	47.9 ±2.5	0.9947
A3	29.3 ±1.7	0.9936
A4	19.9 ±1.3	0.9922
R1	82.5 ±6.3	0.9884
R2	92.8 ±5.7	0.9925
R3	96.4 ±5.4	0.9937
D1	173 ±13	0.9895
D2	186 ±13	0.9920
D3	201 ±11	0.9942
D4	191 ±12	0.9928
F1	104.0 ±4.9	0.9956
F2	128.9 ±2.8	0.9990
F3	157.2 ±0.3	1.0000

Tabla 4.4.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	53.1 \pm 1.5	0.9984
A3	32.7 \pm 1.0	0.9981
A4	22.5 \pm 0.8	0.9977
R1	91.1 \pm 5.0	0.9941
R2	102.3 \pm 4.1	0.9969
R3	106.3 \pm 3.7	0.9976
D1	190.4 \pm 9.9	0.9946
D2	204.8 \pm 8.8	0.9963
D3	220.7 \pm 7.4	0.9978
D4	210.1 \pm 8.3	0.9969
F1	114.5 \pm 3.0	0.9987
F2	141.6 \pm 0.4	1.0000
F3	172.4 \pm 3.4	0.9992

Tabla 4.4.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	51.0 \pm 1.7	0.9978
A3	31.2 \pm 1.1	0.9974
A4	21.4 \pm 0.9	0.9968
R1	87.6 \pm 5.2	0.9931
R2	98.5 \pm 4.3	0.9961
R3	102.3 \pm 4.0	0.9969
D1	183.6 \pm 10.3	0.9937
D2	197.4 \pm 9.3	0.9956
D3	212.9 \pm 8.0	0.9972
D4	202.6 \pm 8.9	0.9962
F1	110.2 \pm 3.3	0.9982
F2	136.5 \pm 0.9	0.9999
F3	166.3 \pm 2.7	0.9995

Las Tablas 4.4. (a-e) muestran los valores de estos parámetros para el sistema formado por la resina epoxi BADGE n=0/H₂odda.

Tabla 4.5.a. Método de Coats-Redfern para $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	87.1 \pm 4.8	0.9940
A3	55.7 \pm 3.2	0.9935
A4	40.0 \pm 2.4	0.9929
R1	145 \pm 12	0.9872
R2	162 \pm 10.7	0.9913
R3	168 \pm 10	0.9925

D1	297 ±23	0.9878
D2	319 ±22	0.9904
D3	344 ±21	0.9928
D4	327.4 ±21.7	0.9913
F1	181.1 ±9.5	0.9945
F2	223.0 ±6.4	0.9984
F3	270.6 ±2.4	0.9998

Tabla 4.5.b. Método de Coats-Redfern para $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	71.0 ±2.4	0.9978
A3	45.0 ±1.6	0.9975
A4	31.9 ±1.2	0.9972
R1	119.4 ±7.1	0.9930
R2	133.7 ±6.0	0.9960
R3	138.7 ±5.6	0.9968
D1	246 ±14	0.9935
D2	264 ±13	0.9953
D3	285 ±11	0.9969
D4	271 ±12	0.9959
F1	149.2 ±4.7	0.9980
F2	183.8 ±1.4	0.9999
F3	223.2 ±3.0	0.9996

Tabla 4.5.c. Método de Coats-Redfern para $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	61,8 ±1,7	0,9986
A3	38,8 ±1,1	0,9984
A4	27,3 ±0,8	0,9981
R1	104,5 ±5,5	0,9944
R2	117,1 ±4,5	0,9970
R3	121,5 ±4,1	0,9977
D1	216 ±11	0,9948
D2	232,3 ±9,8	0,9964
D3	250,2 ±8,2	0,9978
D4	238,3 ±9,3	0,9970
F1	130,7 ±3,3	0,9987
F2	161,3 ±0,7	1,0000
F3	195,9 ±4,0	0,9992

Tabla 4.5.d. Método de Coats-Redfern para $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	60.5 \pm 1.3	0.9991
A3	37.9 \pm 0.8	0.9990
A4	26.6 \pm 0.6	0.9988
R1	102.6 \pm 4.9	0.9955
R2	115.0 \pm 3.8	0.9978
R3	119.3 \pm 3.4	0.9984
D1	212.5 \pm 9.7	0.9959
D2	228.4 \pm 8.4	0.9973
D3	246.0 \pm 6.7	0.9985
D4	234.2 \pm 7.8	0.9978
F1	128.4 \pm 2.5	0.9992
F2	158.4 \pm 0.8	1.0000
F3	192.4 \pm 4.8	0.9987

Tabla 4.5.e. Método de Coats-Redfern para $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	E_a (kJ/mol)	R^2
A2	55.5 \pm 1.1	0.9993
A3	34.6 \pm 0.7	0.9991
A4	24.1 \pm 0.5	0.9990
R1	94.5 \pm 4.3	0.9958
R2	106.0 \pm 3.3	0.9980
R3	110.0 \pm 2.9	0.9986
D1	196.4 \pm 8.6	0.9961
D2	211.1 \pm 7.4	0.9975
D3	227.4 \pm 5.8	0.9987
D4	216.5 \pm 6.9	0.9980
F1	118.4 \pm 2.1	0.9994
F2	146.2 \pm 1.0	0.9999
F3	177.8 \pm 4.8	0.9985

A la vista de los valores de las tablas anteriores y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa y el isoconversional, podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos cuatro métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo A2. El mecanismo A2 es uno de los modelos de nucleación y *crecimiento*. La cinética de muchas reacciones de estado sólido ha sido descrita por modelos de nucleación de Avrami[63]. Estas reacciones incluyen la cristalización [64-65], transición cristalográfica[66], descomposición[67], adsorción[68], hidratación [69] y desolvatación[70].

5. Aspectos destacados del capítulo

En este capítulo se han estudiado sistemas epoxídicos con cuatro éteres corona diferentes habiéndose obtenido los resultados que se resumen en la Tabla 6.1.

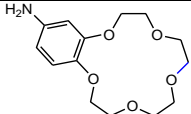
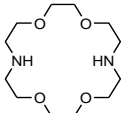
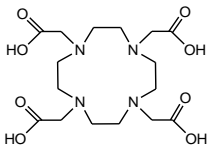
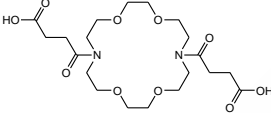
En todos los éteres corona que se han estudiado hay reacción de heteropolimerización, como puede deducirse tanto en los valores de las entalpías como de las temperaturas de reacción. Además, las moléculas que tienen grupos amina, tienen capacidad de catalizar reacciones de esterificación que les confiere un alto grado de entrecruzamiento tridimensional, sus valores de T_g lo confirman.

La única molécula de este grupo que tiene un comportamiento algo diferente es el H₂odda ya que en su estructura presenta dos grupos amida en lugar de amina que no catalizarían la reacción de esterificación. Se obtendría un polímero lineal debido a la reacción con los dos grupos ácido con poco entrecruzamiento tridimensional que estaría de acuerdo con el bajo valor obtenido para la T_g y su elevada energía de activación.

El otro éter corona funcionalizado con grupos ácidos carboxílicos es el H₄dota. Su E_a es casi la mitad que para el anterior, lo que puede ser debido a las 4 aminas terciarias que forman parte de su estructura. Las aminas terciarias asumen dos funciones catalíticas. La primera función es la de reducir la barrera de energía de la reacción en 56 kJ mol⁻¹ mediante la apertura del anillo epoxi para formar un zwitterión antes de que un ácido se una a la resina epoxi. La segunda es la de estabilizar el estado de transición mediante enlace de hidrógeno con un agente de curado ácido, así como para fortalecer el carácter nucleófilo del ácido, lo que lleva a la disminución de la barrera de energía [71]. El comportamiento del H₄dota guarda cierta similitud con el de la Hemina, sistema estudiado en el capítulo 3. En el caso de la hemina el hierro era el que catalizaba las reacciones de esterificación y sobre todo la de esterificación, haciendo que esta última sucediera a temperaturas mucho más bajas (30°C menos) que para el resto de sistemas porfirínicos estudiados en los que se veía una segunda señal en torno a 300°C asociada a esta reacción. En estos dos sistemas la esterificación aparece como un hombro leve en los termogramas.

A la vista de los resultados podemos concluir que para los sistemas con grupos ácidos, tanto de éteres corona como porfirinas, sin catalizador, el curado de la resina epoxi ocurre lentamente debido a que tiene que superar una barrera de energía alta de alrededor de 114 kJ mol⁻¹ [71]. Este dato está de acuerdo con los resultados de energía de activación obtenidos para dichos sistemas.

Tabla 6.1 Energías de activación para los sistemas con éteres corona estudiados

Sistema/Método	Ea (kJ/mol)			
	Isoconversional	Kissinger	Flynn-wall-Ozawa	Coats-Redfern
 BADGE n=0/4aminobenzo15C5	54.3±1.5	54.7±1.1	59.0±1.3	44.8±1.2
 BADGE n=0/diaza18C6	65.6±4.7	62.8±0.8	75.4±1.0	74.2±3.7
 BADGE n=0/H4dota	65.7±2.5	56.8±4.6	63.7±7.9	61.9±4.2
 BADGE n=0/H2odda	105±23	78.4±0.9	97.5±2.9	87.1±4.8

En cuanto a los sistemas con aminas (estequiométricos), si la reactividad de un proceso de curado por aminas primarias (AP) y secundarias (AS) es la misma, entonces la relación de velocidades de reacción (AS)/(AP) es de 0.5 [72]. El mecanismo de reacción sugiere que la reactividad de esta reacción depende de lo buen nucleófilo que sea la amina. Una amina secundaria tienen mayor basicidad, por lo que es generalmente más nucleófila que una amina primaria [71]. Por tanto, una amina secundaria reaccionaría más rápido que una primaria. Sin embargo está en contraposición con la lenta velocidad de reacción de los procesos con aminas secundarias [72-74]. Estudios previos [72, 74] sugirieron que los efectos estéricos son el factor más importante que contribuye a la desviación de esa relación de velocidades (AS)/(AP)=0.5. Los efectos del disolvente provocan una disminución de la energía de activación de 10 kJ mol⁻¹ para las aminas primarias y 4 kJ mol⁻¹ para las secundarias [71]. Estas diferencias son las responsables de que la energía de activación de las reacciones con aminas secundarias sea más grande que la de las reacciones con aminas primarias, y hace que la teoría concuerde con las observaciones experimentales.

Las energías de activación obtenidas para los sistemas epoxi con los éteres corona 4aminobenzo15C5 y diaza18C6 están en concordancia con los datos obtenidos en la bibliografía [75] para aminas primarias 55.1 kJ mol⁻¹ y secundarias 71.6. kJ mol⁻¹. La energía de activación para la reacción de eterificación encontrada en la bibliografía es 97.2 kJmol⁻¹ [75] lo que también está de acuerdo con los datos obtenidos en esta Tesis para los sistemas estudiados en los que esta reacción tiene una mayor presencia. En cuanto a la reacción de homopolimerización se considera que se produce sólo a altas temperaturas. La reacción se inicia mediante catalizadores

específicos tales como trifluoruro de boro, aminas terciarias, o impurezas [76-79]. Barton [80] obtuvo un valor de aproximadamente 92 kJmol⁻¹ al estudiar la homopolimerización del diglicidil éter de bisfenol (PGE) en presencia de aminas terciarias. Generalmente, las reacciones de homopolimerización y de eterificación se tratan en la bibliografía como una eterificación. En ambos casos se forma un enlace éter y no hay cambio en el número de grupos hidroxilo.

A pesar de la existencia de varios estudios [75, 81-84] sobre este tema, la influencia de las reacciones secundarias tales como la eterificación o homopolimerización sigue siendo objeto de numerosos estudios contradictorios. Se sabe que estas reacciones, se producen en sistemas de reticulación calentados a temperaturas elevadas o en condiciones fuera de la estequiométrica. Las resinas epoxi calentadas a altas temperaturas pueden promover reacciones de homopolimerización. La eterificación se producen a través de la apertura del anillo de grupo epóxido por un grupo hidroxilo a temperaturas altas (> 150°C [75]), con un valor de energía de activación alto (97.2 [75], 101.4 [78] y 171.6 [81] kJ mol⁻¹), en las etapas finales de la reacción o en presencia de un gran exceso del grupo epóxido [8]. Sin embargo, otros autores han concluido que las reacciones secundarias son insignificantes tanto para sistemas estequiométricos como para los que están fuera de la estequiometría [76, 83, 85].

En cuanto a la temperatura de termodegradación, en este capítulo hemos estudiado solo dos de los cuatro sistemas epoxi/éter corona propuestos. Ambos sistemas empiezan a termodegradarse alrededor de 394°C. Esta temperatura es mayor que para algunos de los sistemas epoxi/amina encontrados en la bibliografía y está en el intervalo de las temperaturas de termodegradación encontrados para el resto de sistemas epoxi/porfirina estudiados en esta Tesis (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Temperatura de descomposición para diferentes sistemas
BADGE n=0/agente entrecruzante.

Agente reticulante	Temperatura de degradación (°C)	Referencia
ZnTPyP	410	Este trabajo
Hemina	372	Este trabajo
Protoporfirina IX	392	Este trabajo
Tetrakis	402	Este trabajo
Clorofilina	410	Este trabajo
Porfirina de Zinc	392	Este trabajo
CRETO	393	Este trabajo
DOTA	394	Este trabajo
1,2-DCH/CaCO ₃	359	[86]
m-XDA	325	[87]

6. Bibliografía

1. Pedersen, C.J., *Aldrichim. Acta*, 1971. **4**.
2. Pressman, B.C., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1967. **58**.
3. Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967. **89**.
4. Ariga, K. and T. Kunitake, eds. *Supramolecular Chemistry-Fundamentals and Applications*. Springer. 2006.
5. Martínez-Haya, B., *Divide y vencerás: reconocimiento molecular en agregados supramoleculares aislados, estudio mediante espectroscopía láser y espectrometría de masas*. An. Quím., 2011. **107**(4): p. 8.
6. Glendening, E.D., D. Feller, and M.A. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994. **116**: p. 12.
7. Glendening, E.D. and D. Feller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996. **118**: p. 8.
8. Martínez-Haya, B., et al., *J. Phys. Chem. A* 2010. **114**: p. 7.
9. Gámez, F., et al., *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011. **308**: p. 6.
10. Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970. **92**.
11. Poonia, N.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974. **96**.
12. Weber, E. and F. Voegtli, *Inorg. Chim. Acta* 1980. **45**.
13. Clement, D., F. Damm, and J.M. Lehn, *Heterocycles*, 1976. **5**.
14. Izzat, R.M. and J.J. Christensen, "Progress in Macrocyclic Chemistry", Wiley, New York, 1979.
15. Kimura, K. and T. Shono, in "Cation Binding by Mmacrocycles", eds. Y.Inoue and G.W.Goel, Dekker, New York, 1990
16. Lukyanenko, N.G., et al., *Anal. Chim. Acta*, 1992. **259**.
17. Kobiro, K., et al., *Anal. Lett.*, 1993. **26**.
18. Faulkner, S. and J. Matthews, "Comprehensive Coordination Chemistry: Application of Coordination Complexes", 2ª edición, vol. 9, ed. M. D. Ward, Elsevier, Amsterdam, 2003.
19. Atwood, J.L., et al., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 1. 1996, Pergamon: Oxford. 500.
20. Parker, D., "Crown compounds: Toward Future Applications", eds. S. R. Cooper, VCH, New York, 1992, chap. 4.
21. Vázquez Tato, J., *Biomimetismo Molecular*. 2014: Universidad de Santiago de Compostela.
22. Frensdorff, H.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971. **93**.

23. Talanova, G.G., et al., J. Am. Chem. Soc., 1999. **121**.
24. Pigge, F.C., M.K. Dighe, and J.C.D. Houtman, J. Org. Chem., 2008. **73**.
25. Trillo Novo, J.V., *Síntesis y caracterización de surfactantes derivados de sales biliares, éteres corona, adamantanos y cadenas hidrocarbonadas*. Tesis Doctoral, USC 2014.
26. Jaiyu, A., R. Rojanathanes, and M. Sukwattanasinitt, Tetrahedron Lett. , 2007. **48**.
27. Hosseini, M.W. and J.M. Lehn, Helv. Chim. Acta, 1987. **70**.
28. Lehn, J.M., Science, 1985. **277**.
29. Krakowiak, K.E. and J.S. Bradshaw, Isr. J. Chem., 1992. **3**.
30. Ruggli, P., Justus Liebigs Ann. Chem., 1912. **392**.
31. Ruggli, P., Justus Liebigs Ann. Chem., 1913. **399**.
32. Ho, T.L., Chem. Rev. , 1975. **75**.
33. Vögtle, F., Supramolecular chemistry; Wiley, 1991.
34. Roca Sabio, A., *Complejos de lantánidos con propiedades predeterminadas: sistemas basados en macrociclos con grupos 6-metilpicolinato*, Tesis Doctoral. 2013.
35. Bünzli, J.-C.G., Acc. Chem. Res. , 2006. **39**.
36. Bünzli, J.-C.G. and C. Piguet, Chem. Soc. Rev., 2005. **34**.
37. Bünzli, J.-C.G. and C. Piguet, Chem. Rev., 2002. **102**.
38. Tsukube, H. and S. Shinoda, Chem. Rev., 2002. **102**.
39. Costa, J., et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998.
40. Roth, K., et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1996. **35**.
41. Tsurubou, S., et al., Anal. Chem., 1995. **67**.
42. Fyles, T.M. and V.V. Suresh, Can. J. Chem., 1994. **72**.
43. Wood, D.J., et al., Anal. Chim. Acta, 1993. **284**.
44. Du, H.S., et al., Talanta, 1993. **40**.
45. Bartsch, R.A., et al., J. Org. Chem., 1993. **58**.
46. Pugia, M.J., et al., Anal. Chem., 1986(58).
47. Wheeler, J.W., A.L. Bate, and T.P. Carter, *Facile Synthesis of Some Novel Dicarboxylic Acid Crown Ethers*. J. Chem. Res. (S), 1999. **1**: p. 2.
48. Beer, P.D., et al., J. Organomet. Chem., 1986. **314**.
49. Carroy, A. and J.-M. Lehn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986.
50. Pretsch, C., Seibl, Simon, ed. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. ed. 3. 1998, Springer: Barcelona.

51. Barton, J.M., ed. *In Epoxy Resins and Composites I*. ed. K. Dusek. Vol. 72. 1985: Adv Polym Sci; Springer-Verlag: Berlin.
52. L. Shecter, J. Wynbtra, and R.E. Kurkly, *Ind. Eng. Chem.*, 1957. **49**.
53. J. Blank Werner, Z.A. He, and M. Picci, *Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction*. *Journal of Coatings Technology*, 2002. **74**(926): p. 9.
54. Gazizov, M., et al., *Solidification behaviour and the effects of homogenisation on the structure of an Al–Cu–Mg–Ag–Sc alloy*. *J. Alloys Compd.*, 2011. **509** p. 11.
55. Viola, N.A., et al., *Synthesis, structure and thermal analysis of the gallium complex of 1,4,7,10-tetraazacyclo-dodecane-N,N',N'',N'''-tetraacetic acid (DOTA)*. *Polyhedron*, 2006. **25**(18): p. 6.
56. Williams, I.E.D.E.a.R.J.J., *Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine*. *Polymer Engineering & Science*, 2006. **46**(3): p. 9.
57. Jean-Pierre Pascault, H.S., Jacques Verdu, Roberto J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. RCR Press ed. 2002, New York: Marcel Dekker. 496.
58. J.H. Flynn, L.A.W., *J. Res. Nat. Bur. Standards A Phys. Chem.*, 1966. **70 A**.
59. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965. **38**.
60. Flynn, J.H., *Polym. Eng. Sci*, 1980. **20**.
61. S. Ma, J.O.H., S. Heny, *J. Thermal Anal.*, 1991. **37**.
62. A. W. Coats, J.P.R., *Nature*, 1964. **201**.
63. Ammar Khawam, D.R.F., *Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals*. *J. Phys. Chem. B*, 2006. **110**(35): p. 15.
64. Jiao Yang, B.J.M., Giridhar Madras, *Distribution kinetics of polymer crystallization and the Avrami equation* *J. Chem. Phys.*, 064901, 2005. **122**.
65. McCoy, J.Y.a.B.J., *Kinetics of Nonisothermal Polymer Crystallization*. *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**(39): p. 8.
66. Alan K. Burnham, R.K.W., and Brandon L. Weeks *A Distributed Activation Energy Model of Thermodynamically Inhibited Nucleation and Growth Reactions and Its Application to the β - δ Phase Transition of HMX*. *J. Phys. Chem. B*, 2004. **108**(50): p. 10.
67. Graetz J., R.J.J., *Decomposition kinetics of the AlH₃ polymorphs*. *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**(47): p. 5.
68. Hromadová M, S.R., Pospíšil L, Fanelli N, *Surface interactions of s-triazine-type pesticides. An electrochemical impedance study*. *The Journal of Physical Chemistry. B* 2006. **110**(10): p. 6.
69. Peterson V.K., N.D.A., Livingston R.A., *Hydration of tricalcium and dicalcium silicate mixtures studied using quasielastic neutron scattering*. *J Phys Chem B*, 2005. **109**(30): p. 5.
70. Khawam A., F.D.R., *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**.
71. Pham, M.-P., *Theoretical studies of mechanisms of epoxy curing systems*. Tesis Doctoral. The University of Utah, 2011.

72. Liu, H., et al., *Influence of substituents on the kinetics of epoxy/aromatic diamine resin systems*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2004. **42**(13): p. 14.
73. Girard-Reydet, E., et al., *Epoxy-Aromatic Diamine Kinetics. Part 1. Modeling and Influence of the Diamine Structure*. Macromolecules, 1995. **28**(23): p. 9.
74. Zhang, Y. and S. Vyazovkin, J. Phys. Chem. B, 2007. **111**(25): p. 6.
75. Chiao, L., *Mechanistic reaction kinetics of 4,4'-diaminodiphenyl, sulfone cured tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy resins*. Macromolecules, 1990. **23**: p. 5.
76. Xu, L., J.H. Fu, and J.R. Schlup, Ind. Eng. Chem. Res., 1996. **35**
77. Shechter, L., J. Wynstra, and R.P. Kurkijy, Ind. Eng. Chem., 1956. **48**
78. Cole, K.C., Macromolecules 1991. **24**.
79. Ton-That, M.T., et al., Polym. Eng. Sci., 2004. **6**.
80. Barton, J.M., Adv. Polym. Sci., 1985. **72**.
81. Apicella, A., et al., J. Appl. Polym. Sci., 1984. **29**.
82. Mijovic, J. and J. Wijaya, Polymer 1994. **35**
83. Finzel, M.C., J. Delong, and M.C. Hawley, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1995. **33**.
84. Zhang, Y. and S. Vyazovkin, Macromol. Chem. Phys., 2005. **206**.
85. Swier, S. and B. Van Mele, *Mechanistic modeling of the reaction kinetics of phenyl glycidyl ether (PGE) + aniline using heat flow and heat capacity profiles from modulated temperature DSC*. Thermochim. Acta 2004. **411**(2): p. 21.
86. Castro Bralo, A.M., *Estudio del Sistema Epoxídico BADGE n=0/1,2 DCH/CaCO₃ por Diferentes Técnicas de Análisis Térmico: DSC, DMA, y TGA*. Tesis Doctoral, USC. 1999, Santiago de Compostela.
87. Fraga, F. and E.R. Nunez, *Activation energies for the epoxy system BADGE n = 0/m-XDA obtained using data from thermogravimetric analysis*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(5): p. 776-782.



Conclusiones



Conclusiones

A lo largo de la presente Tesis se han ido utilizando agentes entrecruzantes derivados de macrociclos de dos familias: las porfirinas y los éteres corona para el curado de la resina epoxi BADGE n=0. Los resultados presentados y su discusión nos llevan a proponer las siguientes conclusiones generales:

- Se confirmó la validez de la hipótesis inicial de esta Tesis de que es posible utilizar macrociclos portadores de iones como agentes de curado.
- Se demostró que algunas de las propiedades inherentes al macrociclo se han transferido a la resina.
- Se demostró también que la estabilidad térmica de estas resinas es mayor que la de la mayoría de los sistemas epoxi. Todas las temperaturas de termodegradación presentan un valor inicial de descomposición en torno a 400°C. En comparación con otros sistemas, esta temperatura de termodegradación es muy elevada debiéndose recordar que uno de los objetivos que se propuso al proyectar esta Tesis Doctoral fue conseguir materiales con mejor estabilidad, tanto térmica como mecánica.
- En los termogramas de la mayoría de los sistemas epoxi/porfirina se observa más de un fenómeno. El primer proceso que aparece al aumentar la temperatura corresponde a una heteropolimerización y el segundo a una homopolimerización. Se observa que al aumentar la concentración de (BADGE, n=0) la segunda señal, correspondiente a la esterificación, tiene un mayor peso entálpico. Las temperaturas del mínimo de la segunda señal son elevadas, alrededor de 300°C. En lo que se refiere a la temperatura de la primera señal, correspondiente a la esterificación, debe destacarse que las porfirinas portadoras de metales presentan unos valores inferiores de aquellas otras sin metal incluido. Las temperaturas de transición vítrea son muy próximas entre sí, siendo la protoporfirina IX (PPIX) la que presenta el valor más alto.
- Se comprobó que los metales catalizan las reacciones y su presencia hace que dichos procesos ocurran a temperaturas más bajas.
- Se demostró que se produce la reacción de entrecruzamiento de la resina con la amina terciaria del compuesto ZnTPyP generándose una red tridimensional. Este proceso se demuestra con la aparición de piridona y grupos éter.

- Se concluyó que la señal que aparece a 290°C es debida a un cambio físico entre dos fases sólidas de la porfirina (ZnTPyP) presente en la mezcla. También se observó cierta capacidad para orientarse en presencia de un campo magnético fuerte, en ausencia de rozamiento como, por ejemplo, sobre la superficie del agua ya que el material termoestable acaba orientándose siempre hacia el polo magnético de un imán. Esto puede ser debido a la existencia de cierto ordenamiento natural durante el curado de la resina epoxi.
- Se demostró que la hemina puede ser utilizada como agente de reticulación para el curado de resinas epoxi, lo que permite la introducción de hierro en la estructura de red de la resina (BADGE, $n=0$). La relación entre las constantes cinéticas correspondientes y los valores de energía libre de Gibbs para los mecanismos de orden n y autocatalítico sugirió una tendencia al mecanismo autocatalítico al aumentar la temperatura. No se han observado efectos de difusión. Debido a su alta reactividad en una amplia gama de temperaturas, el sistema epoxi estudiado aquí puede ser muy útil para aplicaciones en diferentes industrias.
- El estudio de la susceptibilidad magnética permitió concluir que después de la reacción de la hemina con la resina, el hierro permanece en el estado de alto espín ($5/2$), hecho que corroboran los experimentos realizados por resonancia magnética nuclear de sólidos. A bajas temperaturas, se observa un fuerte aumento de la susceptibilidad que podría estar asociado con el fortalecimiento de las interacciones ferromagnéticas de corto alcance.
- Se puso de manifiesto, siguiendo distintos procedimientos cinéticos, que es posible encontrar una variación de la energía de activación con el grado de conversión para el proceso de curado de una resina epoxi y concuerda con que el proceso de curado es complejo e incluye muchos procesos reactivos simultáneamente.
- Los experimentos fueron analizados mediante diferentes modelos cinéticos. Si bien es difícil establecer cuál de ellos es el más adecuado para la determinación de los parámetros cinéticos asociados, todos presentan ciertas ventajas e inconvenientes. Respecto al ajuste por la *Ecuación de Kamal* su principal ventaja es que permite obtener muchos parámetros cinéticos, como son las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, los órdenes de reacción, la energía de activación y el factor de frecuencia. Como desventaja, presenta el hecho de que los órdenes de reacción de un proceso tan complejo como el proceso de curado, aparecen englobados en único valor por lo que es difícil una interpretación fisicoquímica.
- Con relación al *Método de Kissinger*, cabe decir que, si bien ha sido criticada su aplicación en procesos reactivos tan complejos, no es menos cierto que a partir de un análisis muy sencillo, permite predecir la energía de activación y el factor de frecuencia y los valores obtenidos son similares a los calculados mediante el ajuste mucho más complejo a la ecuación de Kamal.

- Es frecuente hacer la suposición de que el mecanismo de eterificación es un proceso despreciable frente a la reacción de heteropolimerización que suele ser el mecanismo predominante, sin embargo esta Tesis demuestra que hay que ser más cauto antes de despreciar esta reacción porque es muy difícil de detectar y puede aparecer enmascarada por la reacción principal.
- A la vista de los resultados se concluye que para los sistemas con grupos ácidos, tanto de éteres corona como porfirinas, sin catalizador, el curado de la resina epoxi ocurre lentamente debido a que tiene que superar una barrera de energía alta de alrededor de 114 kJ mol^{-1} que concuerda con los resultados de energía de activación obtenidos para dichos sistemas.
- El éter corona H₄dota presentó una E_a que es casi la mitad de la del H₂odda. Esto es debido a la presencia de 4 aminas terciarias que forman parte de su estructura y catalizan los procesos de esterificación y eterificación lo que lleva a disminuir la barrera de energía. El comportamiento del H₄dota es similar al de la Hemina donde el hierro cataliza los mismo procesos. En los dos sistemas la eterificación aparece como un hombro leve en los termogramas.
- Se obtuvieron energías de activación para los sistemas epoxi con los éteres corona 4aminobenzo15C5 y diaza18C6 que concuerdan con los datos obtenidos en la bibliografía para aminas primarias 55.1 kJ mol^{-1} y secundarias 71.6 kJ mol^{-1} .
- Se encontró que la energía de activación para la reacción de eterificación está entorno a 97.2 kJ mol^{-1} que está de acuerdo con los valores bibliográficos.
- En sistemas tan dispares y con termogramas tan diferentes y complicados como el de las porfirinas y éteres corona se consiguió explicar el comportamiento como un proceso global en el que se pueden mezclar tres tipos de procesos: heteropolimerización, homopolimerización y cambios de fase.





Anexo. Técnicas experimentales



Técnicas experimentales

«La maestría en los métodos es tan trascendental que, sin temor a equivocación, se puede afirmar que los grandes descubrimientos corren a cargo de los técnicos más primorosos: de aquellos sabios que han profundizado, a favor de perseverantes ensayos, todos los secretos de uno o varios recursos analíticos.»

Ramón y Cajal

Índice

1. Análisis Térmico (TA)	322
1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	323
1.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	327
2. Resonancia Magnética Nuclear [3-5]	330
3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	331
4. Microscopía de Transición Electrónica [6]	332
5. Rayos X [7-8]	333
6. Susceptibilidad Magnética [9]	333
7. Espectroscopia UV-Visible [10]	334
8. Bibliografía	335

En la realización de la presente Tesis Doctoral se han empleado diversas técnicas instrumentales que han permitido la caracterización de los nuevos productos obtenidos desde diferentes ángulos: estructurales, termodinámicos y supramoleculares. En los casos en los que las medidas han sido realizadas por la autora se hará una breve revisión de las técnicas en cuestión. Su utilización o fundamentos teóricos ya están perfectamente descritos en la bibliografía científica y docente por lo que se facilitarán referencias para una profundización más minuciosa en cada campo. En todas aquellas medidas realizadas por servicios técnicos generales (fundamentalmente, RIAIDT de la USC), se ha preferido dar datos técnicos de los aparatos empleados y un breve listado de referencias, en lugar de hacer un resumen de los fundamentos teóricos de las técnicas dado que esto no conlleva ninguna novedad.

1. Análisis Térmico (TA)

En este apartado se describen las técnicas experimentales empleadas para la caracterización cinética y de degradación térmica de los distintos sistemas epoxídicos utilizados a lo largo de mi investigación en el campus de Lugo. El empleo de estas técnicas permite conocer cómo se comporta el sistema estudiado bajo distintos procesos de temperatura y tiempo.

La denominación análisis térmico (TA) incluye una serie de técnicas experimentales analíticas utilizadas para la determinación de las propiedades de un material en función de la temperatura y del tiempo. Aunque esta definición es sumamente amplia, en la práctica, el análisis térmico se refiere a la determinación en estado sólido de las propiedades físicas o mecánicas que varían con la temperatura. Abarca técnicas convencionales como la calorimetría diferencial de barrido, el análisis dinámomecánico y la termogravimetría.

El análisis térmico se emplea ampliamente porque la muestra puede ser estudiada en un amplio rango de temperaturas, se precisa poca cantidad, la atmósfera del entorno está controlada continuamente y el ensayo puede realizarse en un periodo corto de tiempo. Pese a considerarse como una técnica versátil y simple, debemos tener en cuenta que una mala interpretación conduce a resultados dudosos, principalmente a nivel industrial.

En general, un aparato de análisis térmico consiste en un sensor capaz de medir las propiedades físicas para cada caso, un horno de atmósfera controlada, un programador de temperatura y un sistema de adquisición de datos. Hoy en día todos los aparatos están conectados a un ordenador que permite controlar, entre otros parámetros: la velocidad de calentamiento y enfriamiento, el flujo de los gases y los

tiempos de retardo. De forma esquemática, puede representarse como muestra la Figura 1:

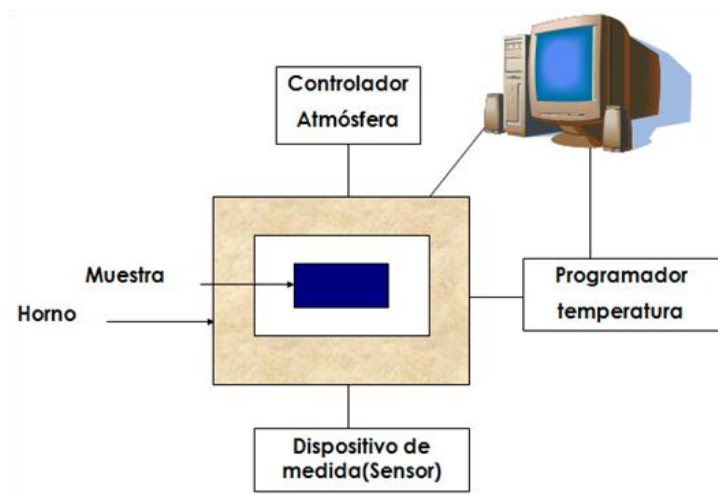


Figura 1 Esquema de una aparato de análisis térmico

1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)^[1]

Todas las medidas calorimétricas realizadas en esta investigación en el campus de Lugo se llevaron a cabo utilizando un calorímetro diferencial de barrido DSCQ20 de TA (Figura 2).



Figura 2 Calorímetro diferencial de barrido DSCQ20 de TA

Un ordenador Asus V-Series se encarga de controlar el proceso de medida, de almacenar los datos derivados del ensayo y representarlos gráficamente en tiempo real.

En un DSC "flujo de calor", se colocan dos cápsulas, una de referencia vacía y otra con la muestra sobre un disco termoelectrónico rodeado por un horno (Figura 3). Al cambiar la temperatura del horno, generalmente por calentamiento a una velocidad lineal, se transfiere calor a la muestra de referencia a través del disco termoelectrónico. El

flujo de calor diferencial aplicado a la muestra y a la referencia se mide por área de termopar utilizando el equivalente térmico de la Ley de Ohm (Ec.1):

$$q = \frac{\Delta T}{R} \text{ (Ec. 1)}$$

Donde :

q= flujo de calor en la muestra

ΔT=diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia

R= disco termoelectrico



Figura 3 .Hornillo del calorímetro

Esta relación, sin embargo, no tiene en cuenta el flujo de calor externo dentro del sensor o entre la bandeja de sensor y la muestra. El DSCQ20 de TA está diseñado específicamente para tener en cuenta dichos flujos de calor.

El sensor consiste en una pieza de constantán (aleación formada por un 55% de cobre y un 45% de níquel) con dos plataformas separadas donde se depositan las cápsulas, la de muestra y la de referencia (Figura 4). Dichas plataformas están conectadas al calentador situado en la base mediante unos cables que crean resistencia térmica entre dicho calentador y estas plataformas. Los termopares situados debajo de cada plataforma miden la temperatura de la muestra y de la referencia. Un tercer termopar mide la temperatura de la base. A partir de la ecuación 2 se obtiene el flujo de calor resultante:

$$q = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left(\frac{R_r - R_s}{R_r - R_s} \right) + (C_r - C_s) \frac{d\Delta T}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt} \text{ (Ec. 2)}$$

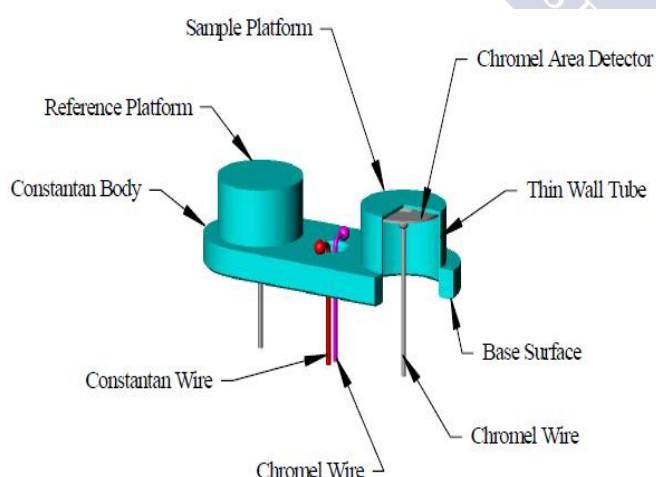


Figura 4 Esquema del sensor del calorímetro

donde:

ΔT= diferencia de temperaturas entre la muestra (T_s) y la referencia (T_r)

ΔT₀= diferencia de temperaturas entre la base y la muestra ($T_0 - T_s$)

T₀= temperatura de control (base)

R_r= resistencia térmica del sensor de la referencia

R_s= resistencia térmica del sensor de la muestra

C_r= Capacidad calorífica del sensor de la referencia

C_s= Capacidad calorífica del sensor de la muestra

El primer término de esta expresión es el equivalente de la expresión convencional de flujo de calor del DSC. Los términos segundo y tercero tienen en cuenta las diferencias de resistencias y capacitancias entre la muestra y la referencia.

Estos términos tienen mayor relevancia en las regiones de la curva térmica en las que la capacidad calorífica de la muestra es el contribuyente predominante al flujo de calor. El cuarto término representa la diferencia de velocidad de calentamiento entre la muestra y la referencia. Este término tiene mayor relevancia durante los procesos entálpicos (por ejemplo, de fusión). Esta ecuación puede ser modificada adicionalmente para tener en cuenta los efectos de flujo de calor en la cápsula.

Como complemento a todos estos elementos, el DSC está provisto de un circuito de gas de purga, nitrógeno, y de un sistema de enfriamiento RCS 40 (Figura 5) para poder alcanzar temperaturas inferiores a la ambiental.



Figura 5 Sistema de enfriamiento RCS 40

El RCS 40 (que se muestra en la Figura 1.5) se compone de un sistema de refrigeración por compresión de vapor de una sola etapa con una cabeza de enfriamiento anexada. El sistema de enfriamiento RCS 40 se puede utilizar para experimentos que requieren refrigeración dentro de un rango de operación de -40°C a 400°C . El porcentaje máximo de enfriamiento depende del rango de temperaturas del experimento.

Para los casos en los que fue necesaria la utilización de cápsulas de alto volumen, se utilizó una prensa de la marca TA para encapsular las muestras (Figura 6)



Figura 6 Prensa para encapsular las muestras.

Para calibrar el equipo se llevaron a cabo tres procedimientos específicos que se describen a continuación:

1. *Línea base:* con las dos celdas vacías se registran los valores de potencia diferencial frente a la temperatura a la velocidad de barrido a emplear y en un rango de temperaturas que contenga ampliamente el de los experimentos. Estos valores se guardan en un fichero y siempre que se desee hacer esta

- corrección, el ordenador restará las potencias correspondientes al valor de la temperatura, eliminándose así la posible asimetría entre las dos plataformas.
2. *Constante de la celda:* esta calibración se basa en calentar hasta fusión a un metal (por ejemplo, indio). El calor de fusión calculado se compara con el valor teórico. La constante de la celda es la relación entre estos dos valores. La resistencia térmica es una medida de la supresión de la elevación de la temperatura que se produce en una muestra fundente en relación con el termopar. Teóricamente una muestra estándar debe fundirse a una temperatura constante. Como se funde y se extrae más calor, se produce una diferencia de temperaturas entre la referencia y la muestra. La resistencia térmica entre estos dos puntos se calcula como la pendiente de inicio del flujo de calor (*onset slope*) frente a la curva de temperatura en el frente del pico de fusión. El valor de inicio (*onset*) se utiliza para los cálculos cinéticos y de pureza para corregir esta resistencia térmica.
 3. *Temperatura:* esta calibración se basa en hacer un experimento en el que un estándar de temperatura (por ejemplo, de indio) se calienta sobrepasando su temperatura de fusión utilizando las mismas condiciones que se van a utilizar en experimentos posteriores (por ejemplo, velocidad de calentamiento y el gas de purga). El punto de fusión registrado de esta forma se compara con el punto de fusión conocido y la diferencia entre ambas se calcula para la calibración de la temperatura.

Las medidas realizadas con el DSC dependen de una serie de parámetros que pueden modificar los resultados. Dependiendo del tipo de medida que se va a llevar a cabo, debe prestarse una atención especial a ciertos parámetros ya que su influencia puede ser cualitativamente muy diferente [2] y lo que interesa es la reproducibilidad de los resultados.

Los parámetros más importantes a tener en cuenta son: velocidad de calentamiento, tamaño y forma de la muestra y atmósfera del horno.

1. Velocidad de calentamiento

Si se aumenta la velocidad de calentamiento, la curva se desplaza a valores mayores de temperatura y se produce un aumento en el tamaño de la señal (altura del máximo). Puede decirse que si la velocidad de calentamiento es rápida aumentamos la sensibilidad (valor mínimo de la potencia) mientras que disminuimos la precisión de la temperatura y la resolución de picos ya que picos próximos pueden quedar enmascarados. Si en un barrido, a una velocidad determinada de calentamiento, todas las condiciones, excepto la entalpía, permanecen constantes, significa que cambia la estructura de la muestra o que tiene lugar una reacción en la muestra.

2. Masa de la muestra

El área bajo la curva es proporcional al calor de reacción y, consecuentemente, a la masa de la muestra. Si la muestra es grande se detectan mejor las transiciones de poca energía, es decir, aumenta la sensibilidad y los picos de las curvas se ensanchan, lo que conduce a una baja resolución y poca exactitud en las temperaturas. Por el contrario, si la masa es pequeña se obtiene una buena resolución en los valores de la temperatura (picos agudos pero de poca altura) [2].

Los dos parámetros descritos afectan a la sensibilidad y a la resolución del calorímetro, pudiendo sumar o compensar sus efectos. Por ejemplo, para compensar la pérdida de sensibilidad de una muestra pequeña podemos usar una velocidad de calentamiento grande. La Tabla 1 resume estas combinaciones

Tabla 1 Parámetros que afectan a la sensibilidad y a la resolución del calorímetro

Parámetros	Máxima resolución	Máxima sensibilidad
v. calentamiento	Lenta	Rápida
Tamaño de muestra	Pequeña	grande

3. Atmósfera del horno

Siempre que en el proceso no se liberen o absorban gases, se obtiene una buena reproducibilidad si fluye regularmente un gas inerte. Cuando se opera por encima de la temperatura ambiente, frecuentemente se usa el nitrógeno como gas de purga. En todos los experimentos se utilizó como gas de purga nitrógeno estándar de pureza 99.99999% y con un caudal de 50 ml/min.

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, tanto en su modo de trabajo isotérmico como dinámico, ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la cinética de los procesos de polimerización [3]. También ha sido aplicada a otros estudios:

- 1- Medida de temperatura
- 2- Medida de entalpía
- 3- Cinética de reacción
- 4- Medida de capacidad calorífica
- 5- Determinación de pureza
- 6- Determinación de cristalinidad
- 7- Límite del contenido en agua
- 8- Diagrama de fase
- 9- Reordenación molecular
- 10- Polimorfismo
- 11- Retemplado

1.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)[4-5]

La termogravimetría es una rama del análisis térmico que evalúa los cambios de masa de una muestra como función del tiempo (método isoterma) o como función de la temperatura (método dinámico). Se utiliza para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales bajo determinadas condiciones y para examinar las cinéticas de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la muestra.

Siempre que se pueda observar un cambio de masa al someter un material a un proceso de calentamiento es posible la aplicación de la termogravimetría, como muestra la Figura 7:

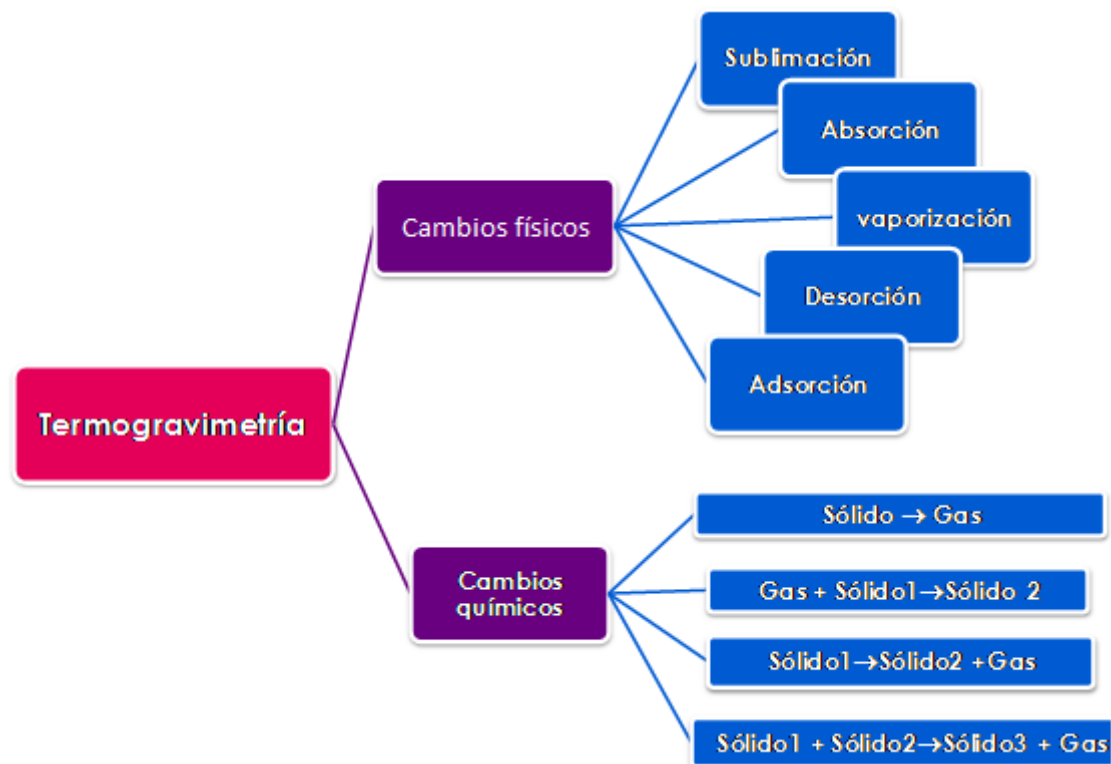


Figura 7 Aplicaciones de la termogravimetría.

Aunque no todos los acontecimientos térmicos llevan asociado un cambio en la masa de la muestra (por ejemplo: cristalización, transición vítrea, etc.), existe un gran número de ellos en los que se experimenta una pérdida considerable de masa (por ejemplo: absorción, oxidación, reducción, etc.) y que depende, en gran medida, de las condiciones experimentales empleadas.

Las curvas termogravimétricas dependen de numerosos factores entre los que cabe destacar la masa, el volumen y el estado físico de la muestra, la forma y naturaleza del horno, la presión atmosférica y la velocidad de calentamiento. Por ello, es esencial que las condiciones experimentales sean prefijadas y mantenidas a lo largo de toda la investigación para garantizar la reproducibilidad del método. El establecimiento de las condiciones óptimas de trabajo requiere múltiples ensayos previos.

El equipo utilizado fue una TGA/DSC1 hasta 1100 °C de Mettler Toledo (Figura 8) permite cuantificar el cambio de masa que experimenta una muestra como función de la temperatura o del tiempo. Los experimentos se hicieron en atmósfera de nitrógeno a un flujo de 35 ml/min y en crisoles de alúmina de 40 µL.



Figura 8 Sistema de análisis térmico TGA/DSC 1 1100 de Mettler Toledo

El horno permite trabajar en un rango amplio de temperaturas (desde la temperatura ambiente hasta 1100°C) y con velocidades de calentamiento muy distintas (entre 1°C/min y 250°C/min) en incrementos de 1.0 °C/min.

El sensor DSC consta de seis termopares que generan una señal de medición más grande, lo que mejora la relación señal-ruido. Con los tres tipos de sensores, el flujo de calor se determina a partir de la diferencia de temperatura calculado o medida. Al igual que con un equipo de DSC, el flujo de calor se calibra y se ajusta a diferentes temperaturas usando materiales de referencia certificados.

Los ajustes de la temperatura y del flujo de calor se realizan normalmente con metales puros certificados. Para calibrar hasta la temperatura máxima especificada para el TGA / DSC 1 horno (1.100°C) se usan oro y paladio. Las temperaturas de Curie de los metales ferromagnéticos se pueden emplear también para el ajuste de la temperatura. Sin embargo, no se recomienda porque las temperaturas de Curie no están claramente definidas, en contraste con los puntos de fusión de los metales puros.

La pérdida porcentual de masa, M_L , que se define como positiva, viene dada por la expresión

$$M_L = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

siendo m_i y m_f las masas correspondientes a las temperaturas T_i y T_f .

Tras la reacción de descomposición aparece un residuo que puede ser cuantificado a través de la siguiente expresión:

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

La derivada de un termograma es una función muy utilizada que determina la velocidad de pérdida de masa y la temperatura de descomposición máxima. Se expresa matemáticamente como función del tiempo, o de la temperatura:

$$\frac{dm}{dt} = f(t \text{ ó } T)$$

De forma menos frecuente, también puede expresarse con respecto a la temperatura:

$$\frac{dm}{dT} = f(t \text{ ó } T)$$

De cualquier forma, se obtiene una serie de picos cuyas áreas son proporcionales al cambio total de masa. La meseta de la curva original corresponde a la zona horizontal de la curva derivada en la que $dm/dt=0$. En la curva derivada, se obtiene un máximo cuando la curva original tiene un punto de inflexión.

Para el análisis de los termogramas hemos utilizado curvas de pérdida de masa y sus curvas derivadas para la determinación rápida de la temperatura en la que el cambio de masa es máximo.

Para la adecuada **interpretación de las curvas TG**, se tienen en cuenta los tipos de termogramas siguientes (Figura 9):

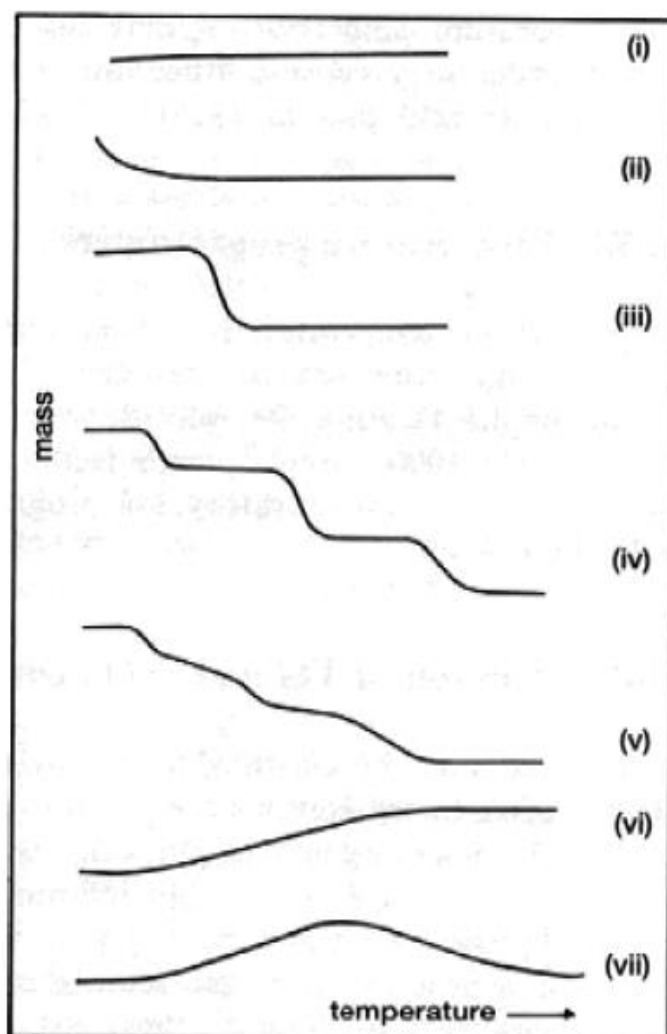


Figura 9 Principales tipos de termogramas TG:

Tipo (i): la muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudieran ocurrir reacciones tipo transición de fase, fundido, y polimerización.

Tipo (ii): reflejan una rápida pérdida de masa inicial, característica de procesos de desorción o secado.

Tipo (iii): representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo (iv): representa una descomposición multietapa, con intermedios relativamente estables. Permite definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.

Tipo (v): también indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, obteniéndose poca información de la estequiometría de la reacción.

Tipo (vi): representa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii): se observa que el producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

2. Resonancia Magnética Nuclear [6-9]

Los equipos utilizados en los experimentos de RMN fueron un espectrómetro Varian Inova 750 de 16.61 T (Figura 10) y un espectrómetro Varian VNMRS-500-WB de 11.7 T (Figura 11):



Figura 10 Espectrómetro Varian Nova 750. campo magnético de 17.61 T (750 MHz resonancia ^1H)

Equipamiento para RMN sólidos:

- Sonda de materiales duros. Sonda T3™ de 3 canales:
 - ^1H : Rango de sintonía (^1H a ^{19}F).
 - Medio: Rango de sintonía (^{31}P a ^{79}Br).
 - Bajo: Rango de sintonía (^{27}Al a ^{15}N).
- Rotores: 3.2 mm diámetro x 2 cm largo Kel-F.
- Velocidad de Rotación : 3.5 kHz a 25 kHz.
- Estabilidad: +/- 0.1% de velocidad en 24 Horas.
- Volumen de muestra activo: 22 μl .
- Control de temperatura VT: de +100 °C a -10 °C.

Equipamiento para RMN líquidos:

Imán de 11.7 T Wide-Bore:

- Apantallamiento activo
- 24 bobinas de shims
- 89 mm diámetro interno

Consola

- Arquitectura Direct Drive
- 2 canales, amplificadores 1 kW
- Muestreo digital a 80 MHz

Software de control vnmrj 4.0

Sondas

- Sonda OneNMR™ para RMN en disolución de dos canales ^1H , X. Accesorio AUTO-TUNE™.
- Sonda de RMN de sólidos PENCIL™. Rotores de 5 mm de diámetro (aprox. 200 mg de muestra). Rotación MAS hasta 12 kHz. Accesorio LOW GAMMA BOX™ para núcleos de baja frecuencia.
- Sonda para RMN de semi-sólidos NANOPROBE™ de dos canales ^1H , X
- Sonda para MRI *in-vivo* MILLIPEDE™. Accesorios: posicionador de muestra, sistema de anestesia y monitorización de signos vitales.



Figura 11 Espectrómetro Varian VNMRS-500-WB

3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras se registraron en un FTIR Varian modelo 670IR (Figura 16). El accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) utilizado fue el GladiATR de PIKE

preparado con un cristal de diamante. Algunas muestras por su dureza fueron previamente partidas en un mortero de ágata para facilitar su colocación en el accesorio ATR (en ATR es muy importante que haya un buen contacto entre la muestra y el cristal).

Previamente al registro de cada muestra, se realizó el barrido del cristal de diamante. Las muestras se registraron con 64 scans y una resolución de 4cm^{-1} . Para la realización de las muestras en infrarrojo lejano, primero se cambió el equipo a esa zona del infrarrojo colocando un *beamsplitter* de hoja Mylar de 6 micras. Después del ajuste, se colocó el accesorio de ATR (con este ATR se puede hacer también lejano $100\text{--}500\text{cm}^{-1}$ porque el rango del cristal de diamante abarca perfectamente desde $100\text{--}4000\text{cm}^{-1}$).



Figura 12 FTIR Varian modelo 670IR y GladiATR.

4. Microscopía de Transición Electrónica [10]



Figura 13. Microscopio JEOL JEM-1011

Para el análisis por microscopía de transición electrónica las muestras se incluyeron en EPON Ted Pella, inc. Se polimerizaron a 60°C durante 24 horas y se hicieron cortes ultrafinos de aproximadamente 80 nm de grosor en un microtomo LEICA ULTRACUT modelo UCT.

El microscopio electrónico de transmisión empleado es un modelo JEOL JEM-1011 (Figura 13). Voltaje de aceleración: 40 a 100 kV . Magnificación: $800\times$ a $600000\times$ en 30 pasos. Bajamagnificación de $50\times$ a $1000\times$ en 14 pasos.

Portamuestras para dos especímenes. Sistema automático de fotografía en película con negativos de $6.5 \times 9\text{ cm}$. La fotografía digital se obtiene mediante cámara MEGA VIEW G2.

5. Rayos X [11-12]

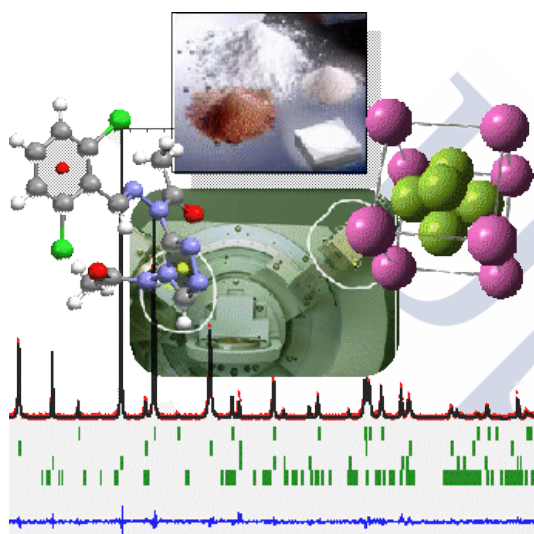


Figura 14. Rayos X: Técnica de difracción de polvo cristalino

Las muestras se caracterizan estructuralmente mediante la técnica de difracción de polvo cristalino (Figura 14). Las medidas de difracción de polvo cristalino fueron hechas por un difractómetro tipo Philips, manejado con una unidad de control tipo "PW1710", un goniómetro vertical tipo "PW1820/00" y un generador tipo "Enraf Nonius FR590" operando a 40Kv e 30mA.

Los Rayos X se obtuvieron de un tubo sellado de Cobrel radiación fue monocromatizada con un monocromador de grafito ($\lambda(K\alpha1)=1.5406\text{\AA}$).

Los difractogramas fueron obtenidos en el rango angular de $2<2\theta<45$ con un paso de 0.02° a 2s por paso.

Las muestras fueron giradas durante la medida para obtener los perfiles de pico más óptimos para el análisis, así como para minimizar el efecto de la orientación preferente. Fueron depositadas en una base de un cristal orientado para evitar el ruido de fondo (scattering) ocasionado por un soporte tipo vítreo.

6. Susceptibilidad Magnética [13]

Las medidas de Susceptibilidad Magnética se realizaron en un equipo PPMS 6000 modelo PM90-L con el dewar High-Capacity en el intervalo de temperaturas 2.3-292K y en campos magnéticos de hasta 9 Tesla (Figura 15). Las características de los experimentos llevados a cabo en corriente continua DC fueron:

- Sensibilidad: 2.5×10^{-5} EMU
- Método: extracción
- Tamaño de la muestra: <7.5 mm (espacio para la muestra 7.7 mm)

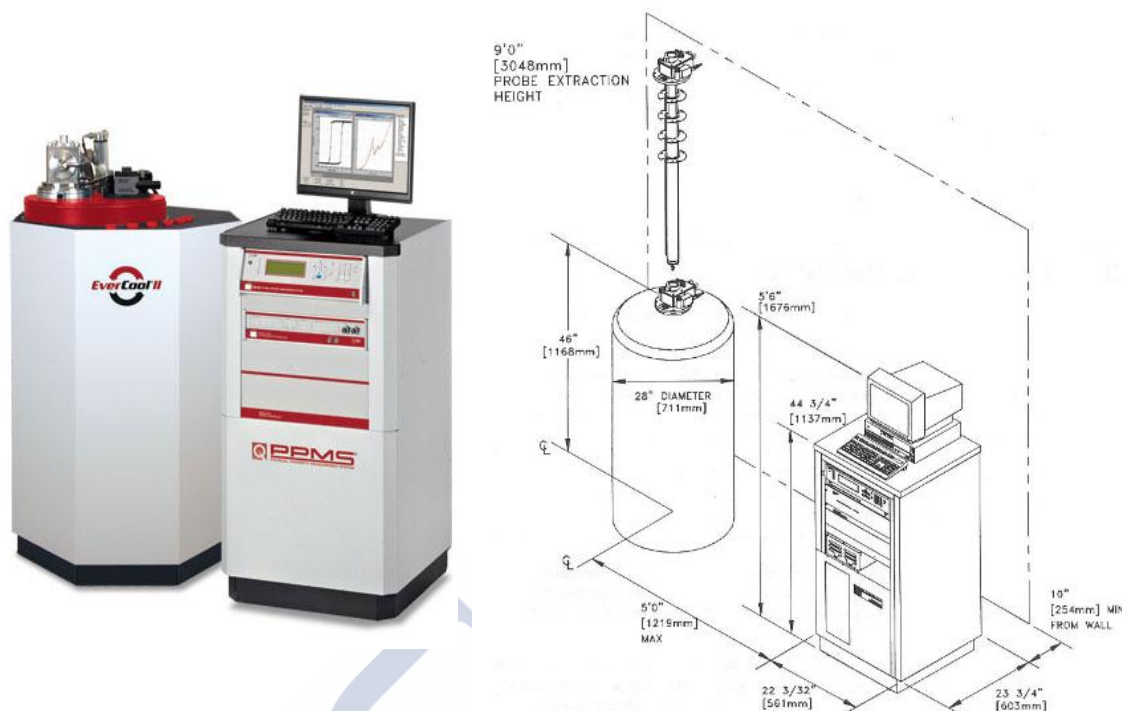


Figura 15. Equipo PPMS 6000 modelo PM90-L

7. Espectroscopia UV-Visible [14]

Las medidas de los espectros de absorción de los experimentos de extracción de picratos con éteres corona (capítulo V) seguidos mediante espectrofotometría vis-UV se utilizó un espectrofotómetro Varian modelo Cary 300 Bio (Figura 16). La temperatura en la cubeta se mantenía constante usando un baño de circulación de agua de la casa Haake modelo F3.



Figura 16. Espectrofotómetro Varian Cary 300 Bio.

8. Bibliografía

1. Höhne, G., W.F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, ed. n. Ed. 2003, Heidelberg, Germany: Springer.
2. Hatakeyama, T. and F.X. Quinn, *Thermal Analysis*, Wiley, New York, 1994. p. 108.
3. Barton, J.M., *The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions*. Adv. Polym. Sci., 1985. **72** p. 44.
4. Haines, P.J., ed. *Principles of Thermal Analysis & Calorimetry*. 2002, Royal Society of Chemistry.
5. Hatakeyama, T. and L. Zhenhai, *Handbook of Thermal Analysis*, ed. Wiley. 1999.
6. Friebolin, H., *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, ed. 2nd Ed.; VCH. 1993, Weinheim.
7. Harris, R.K., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A physicochemical view* ed. Longman. 1986, Essex, UK.
8. Akitt, J.W., *NMR and chemistry. An introduction to modern NMR spectroscopy*, ed. t.E.C. Hall. 1992, London, UK.
9. Tanaka, T., *Experimental Methods in Polymer Science. Modern Methods in Polymer Research and Technology. A volume in Polymers, Interfaces and Biomaterials*, ed. A. Press. 2000, San Diego, USA.
10. Egerton, R., *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM*, ed. Springer. 2005.
11. Fraundorf, P. and S. Lin, *Spiral powder overlays. Microscopy and Microanalysis* 2004. **10**.
12. Warren, B.E., *X-ray Diffraction*, ed. R.M.D. Addison-Wesley. 1990, Mineola NY.
13. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*, Wiley 2005. 704.
14. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, ed. (6th ed.) Belmont. 2007, CA: Thomson Brooks/Cole.